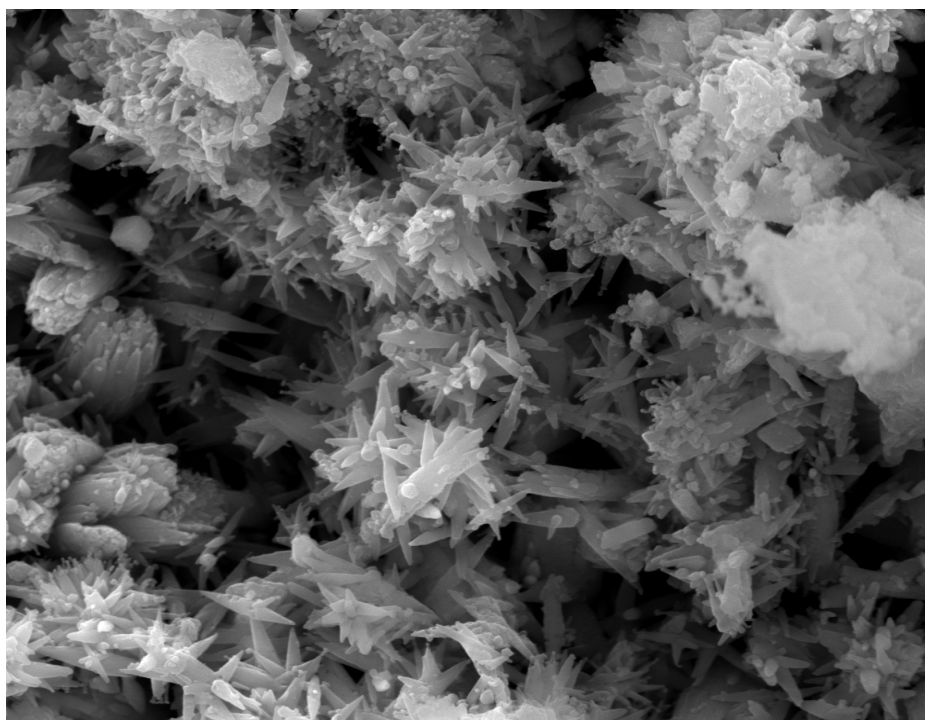




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΥΣΤΡΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ
ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗ
ΣΕ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΛΕΥΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ



Επιβλέπουσα: Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Φεβρουάριος 2013

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι : ΤΣΙΜΕΝΤΟ.....	4
I.1. Ιστορικά στοιχεία.....	4
I.2. Συστατικά του τσιμέντου.....	4
I.3. Τσιμέντο Portland.....	7
I.4. Λευκό τσιμέντο τύπου Portland.....	10
I.5. Χαρακτηρισμός τσιμέντων.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ : ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	15
II.1. Ενυδάτωση τσιμέντου Portland.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ : ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗΣ.....	18
III.1. Γενικά για τον ετρινγκίτη.....	18
III.2. Σύνθεση του ετρινγκίτη.....	22
III.3. Ανάλυση του ετρινγκίτη.....	27
III.4. Θερμική σταθερότητα του ετρινγκίτη.....	31
III.5. Προϊόν σταθερότητας του ετρινγκίτη.....	35
III.6. Ασβεστόλιθος και φάσεις AFm.....	38
III.7. Επίδραση θεικών ιόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη.....	44
III.8. Επίδραση και ρόλο διαλυμάτων.....	57
III.9. Δευτερογενής ετρινγκίτης.....	69
ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ.....	91

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	92
Κατεργασία στους 50°C με την επίδραση εξωτερικών θεικών ιόντων και με επίδραση Ca(OH) ₂ στους 50 °C.....	96
Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	98
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	100
Χημική ανάλυση πρώτων υλών-αντοχή σε θλίψη.....	100
Οπτική αξιολόγηση δειγμάτων.....	100
Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	108
Φασματομετρία IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	110
Θερμική ανάλυση (DTG).....	111
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	112
Ποροσιμετρία υδραργύρου.....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	120

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μέρος του εκπαιδευτικού προγράμματος σπουδών των τελειόφοιτων φοιτητών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το θέμα ανατέθηκε από την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Τα πειράματα έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και στα εργαστήρια της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ στο Καμάρι Βοιωτίας. Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας διήρκησε από τις αρχές Μαρτίου του 2010 έως τα τέλη Απριλίου του 2011.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη για την πρόταση και ανάθεση του θέματος. Η άψογη συνεργασία της, η επίβλεψή της, η διάθεσή της να παρέχει βοήθεια και εύστοχες συμβουλές σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας και η συνεισφορά της μέχρι το τέλος στην εξαγωγή των συμπερασμάτων και την συγγραφή του κειμένου ήταν ανεκτίμητα για την περάτωση της μελέτης.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς το προσωπικό της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ και ειδικότερα τον Διευθυντή του εργαστηρίου κ. Δ. Παπαγεωργίου.

Θέλω να ευχαριστήσω επίσης θερμά την Δρ. Π. Πιπλικάκη για τη βοήθειά της στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων σε σχέση με τις ενόργανες αναλύσεις, τον υποψήφιο Δρ. Ν. Κατσιώτη για την διεξαγωγή των αναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR), την Δρ. Α. Μικέδη για τη διεξαγωγή των μετρήσεων TG-DTG και ποροσιμετρίας υδραργύρου καθώς και τον συνάδελφό μου Πατσίκα Νικόλαο.

Εύστρας Βασίλειος

Αθήνα 2013

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Ι.1. Ιστορικά στοιχεία

Συνδετική ύλη ή κονία ονομάζεται κάθε υλικό το οποίο αφού υποστεί κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό, να εκδηλώσει συγκολλητικές ιδιότητες και να μετατραπεί σταδιακά σε στερεό μέχρι να σχηματιστεί σκληρή και συμπαγή μάζα. Οι περισσότερες κονίες γίνονται πλαστικές και εμφανίζουν συγκολλητικές ιδιότητες όταν αναμιχθούν με το νερό.

Οι κονίες διακρίνονται σε υδραυλικές, στις οποίες η σκλήρυνση πραγματοποιείται όταν αυτές έρχονται σε επαφή με το νερό και σε αερικές, στις οποίες η σκλήρυνση πραγματοποιείται όταν αυτές έρθουν σε επαφή με τον αέρα.

Το τσιμέντο είναι μια υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμιχθεί με το νερό σχηματίζει μια πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει, σκληρύνεται και αποκτά την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητα της ακόμη και κάτω από το νερό.

Ι.2 Συστατικά του τσιμέντου

Το τσιμέντο συνίσταται από τα κύρια συστατικά του, τα δευτερεύοντα, το θεικό ασβέστιο και τα πρόσθετα. Ως κύρια συστατικά, εκτός του τσιμέντου Portland το οποίο έχει και το δεσπόζοντα ρόλο, χρησιμοποιούνται η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων, διάφορα ποζολανικά υλικά φυσικά ή τεχνητά, διάφορες τέφρες πυριτικές ή ασβεστιτικές, ψημένος σχιστόλιθος, ασβεστόλιθος και πυριτική παιπάλη.

Κλίνκερ τσιμέντου Portland

Είναι ένα υδραυλικό υλικό που συνίσταται τουλάχιστον από τα 2/3 κ.β. από C_3S και C_2S ενώ το υπόλοιπο κατά κύριο λόγο συνίσταται από τις αργιλικές και σιδηραργιλικές φάσεις του κλίνκερ. Η αναλογία CaO/SiO_2 δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 2 και το περιεχόμενο MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.β. Το κλίνκερ τσιμέντου Portland παρασκευάζεται με έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης 1380-1420 °C ενός σωστά επιλεγμένου, πλήρως ομογενοποιημένου και κατάλληλα αλεσμένου μίγματος πρώτων υλών που περιέχει CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία.

Σκωρία υψικαμίνων

Είναι ένα υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες ενώ παρουσιάζει και ποζολανικές ιδιότητες όταν ενεργοποιείται κατάλληλα. Η απαίτηση του για τη χρήση ως κύριου συστατικού είναι να περιέχει τουλάχιστον τα 2/3 κ.β. υαλώδη σκωρία και το άθροισμα $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$ να αποτελεί τουλάχιστον τα 2/3 κ.β. της μάζας της. Η σκωρία υψικαμίνων παράγεται με ταχεία ψύξη μίγματος σκωρίας κατάλληλης σύστασης που προέρχεται από την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμίνους.

Ποζολανικά υλικά

Είναι φυσικά ή βιομηχανικά υλικά, πυριτικής, αργιλοπυριτικής ή συνδυασμού των προηγούμενων σύστασης. Τα ποζολανικά υλικά δεν σκληρύνονται με την παρουσία νερού, αλλά όταν είναι λεπτοαλεσμένα αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το Ca(OH)_2 και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργιλικές ενώσεις που αναπτύσσουν αντοχές.

Ιπτάμενες τέφρες

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ιπτάμενης τέφρας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν : α) οι αργιλοπυριτικές που προέρχονται από την καύση ανθράκων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και με ποζολανικές ιδιότητες β) οι ασβεστοπυριτικές προερχόμενες από την καύση ανθράκων και λιγνιτών και έχουν υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO . Οι προδιαγραφές EN 450 για την τέφρα στο σκυρόδεμα επισημαίνουν μέγιστη απώλεια πύρωσης στο 5% και απαιτούν τη χρήση τεφρών με υπόλοιπο στο κόσκινο των 45 μm έως 40% . Ειδικότερα για την πυριτική ιπτάμενη τέφρα, πρέπει να αποτελείται κυρίως από δραστικό SiO_2 και Al_2O_3 και μικρότερα ποσοστά Fe_2O_3 και άλλα οξείδια. Η αναλογία του δραστικού CaO πρέπει να είναι μικρότερη από 10% κ.β. και θα πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το ελεύθερο CaO δεν θα υπερβαίνει το 2.5% ενώ η διόγκωση σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-3 χρησιμοποιώντας μίγμα 30% τέφρα και 70% τσιμέντου αναφοράς, θα πρέπει να είναι μικρότερη των 10mm. Τέλος το δραστικό SiO_2 δεν θα πρέπει να είναι μικρότερο από 25%κ.β. Όσο αφορά στην ασβεστιτική πυριτική τέφρα, είναι μια λεπτή κονία με υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελείται κυρίως από CaO , SiO_2 και Al_2O_3 . Η περιεκτικότητά του σε δραστικό οξείδιο του ασβεστίου δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη από 10% κ.β. Η διόγκωση της τέφρας αυτής, δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10mm υπολογιζόμενη με τον ίδιο τρόπο με τη πυριτική. Εάν η περιεκτικότητά σε θειικά στην ιπτάμενη τέφρα υπερβαίνει το επιτρεπόμενο ανώτερο όριο, τότε θα πρέπει αυτό να ληφθεί υπόψη κατά την παραγωγή του τσιμέντου και να μειωθούν ανάλογα τα συστατικά που περιέχουν θειικό ασβέστιο.

Ψημένος σχιστόλιθος

Παράγεται με πύρωση του σχιστόλιθου σε θερμοκρασία 800°C, εμφανίζει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες, περιέχει μικρά ποσοστά ελεύθερου CaO και CaSO₄ και μεγαλύτερες αναλογίες από SiO₂. Το πρόβλημά του είναι το πολύ υψηλό ποσοστό SO₃ το οποίο ξεπερνά το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Η διόγκωση του πρέπει να είναι μικρότερη από 10mm.

Ασβεστόλιθος

Όταν ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό πρέπει να καλύπτει τις παρακάτω απαιτήσεις :

- Το περιεχόμενο CaCO₃ υπολογιζόμενο μέσω του αναλυτικού προσδιορισμού του Ca, πρέπει να είναι τουλάχιστον 75% κ.β.
- Η περιεχόμενη άργιλος, προσδιοριζόμενη από το τεστ του κυανού του μεθυλίου, πρέπει να είναι μικρότερη του 1.2g/ 100g , όταν ο ασβεστόλιθος είναι αλεσμένος στα 500cm²/g.
- Ο περιεχόμενο ολικός οργανικός άνθρακας δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0.5%

Πυριτική παιπάλη

Παράγεται ως υποπροϊόν κατά την αναγωγή της υψηλής καθαρότητας χαλαζία με άνθρακα σε καμίνοους ηλεκτρικού τόξου για την παραγωγή κραμάτων πυριτίου και σιδηροπυριτίου. Το υλικό αυτό,θα πρέπει να καλύπτει τις εξής απαιτήσεις :

- Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 85% κ.β.
- Η απώλεια πύρωσης πρέπει να είναι μικρότερη του 4% κ.β.
- Η ειδική του επιφάνεια πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 15m²/g

Δευτερεύοντα συστατικά

Τα δευτερεύοντα συστατικά (MAC) προστίθενται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται τα υλικά που είναι γνωστά ως γεμιστικά, (fillers). Για τα MAC επιτρέπεται η ενσωμάτωση έως 5% κ.β. Κυρίως χρησιμοποιούνται υλικά από τα βασικά συστατικά, η προσθήκη των οποίων γίνεται σε ποσοστό υψηλότερο στους αντίστοιχους τύπους τσιμέντου, όπως η σκωρία υψικαμίνων, φυσική ποζολάνη, βιομηχανική ποζολάνη,ιπτάμενη τέφρα κ.λ.π. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ως MAC δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κύριο συστατικό που θα προσδιορίσει τον τύπο του τσιμέντου.

Θεικό ασβέστιο

Το υλικό αυτό προστίθεται κατά την τελική άλεση του κλίνκερ με σκοπό να ρυθμίσει την πήξη του τσιμέντου. Το ποσοστό προσθήκης

ορίζεται από την περιεκτικότητα των κύριων συστατικών σε SO_3 και κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 4-5% του βάρους του κλίνκερ.

Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι υλικά που σκοπό έχουν να βελτιώσουν είτε την παραγωγική διαδικασία είτε τις ιδιότητες του τσιμέντου. Η ποσότητά τους δεν πρέπει να υπερβαίνει σε ξηρή βάση το 1% κ.β. για ανόργανα πρόσθετα και 0.5% για οργανικά πρόσθετα.

Το τσιμέντο αποτελείται από τέσσερις κύριες ορυκτολογικές ενώσεις, στις οποίες οφείλει και τον υδραυλικό του χαρακτήρα :

- ❖ Πυριτικό τριασβέστιο $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, συμβολιζόμενο ως C_3S
- ❖ Πυρίτιο διασβέστιο $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, συμβολιζόμενο ως C_2S
- ❖ Αργιλικό τριασβέστιο $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, συμβολιζόμενο ως C_3A
- ❖ Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, συμβολιζόμενο ως C_4AF

Στο σημείο όμως αυτό, πρέπει να αποσαφηνιστούν οι διάφορες συντημήσεις, η χρήση των οποίων έχει επικρατήσει διεθνώς, για την καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων κλινκεροποίησης και εξήγησης των φαινομένων ενυδάτωσης. Αυτές είναι:

C = CaO	M = MgO	P = P_2O_5
A = Al_2O_3	H = H_2O	T = TiO_2
S = SiO_2	N = Na_2O	\bar{S} = SO_3
F = Fe_2O_3	K = K_2O	\bar{C} = CO_2

Έτσι, το $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ γράφεται C_3S , το $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ γράφεται C_4AF κλπ. [1]

I.3 Τσιμέντο Portland

Το τσιμέντο Portland και οι διάφοροι τύποι του, που κύρια χρησιμοποιούνται στις διάφορες δομικές κατασκευές, είναι υδραυλικές κονίες αφού δεν απαιτούν τη χρησιμοποίηση ποζολανικού υλικού για να αναπτύξουν αντοχές κάτω από το νερό. Όταν χρησιμοποιούνται διάφορες ποζολάνες ή άλλα κύρια συστατικά για την παραγωγή διαφόρων τύπων τσιμέντου, αυτό γίνεται για να αποκτήσουν οι τύποι αυτοί ορισμένες πρόσθετες ιδιότητες.

Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης ($1380 - 1420$ °C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά

υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος που καλείται κλίνκερ με κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Με την ανάμιξη του τσιμέντου με νερό αρχίζουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης που οδηγούν στην πήξη και στη σκλήρυνση του. Το σύστημα νερό-τσιμέντο είναι ετερογενές και συμμετέχουν τρεις φάσεις : η στερεή (κόκκοι τσιμέντου), η υγρή (νερό και έπειτα ενδιάμεσο διάλυμα) και η αέρια (φυσαλίδες αέρα). Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι : C_3A (σελίτης), C_4AF (φερρίτης), C_2S (βελίτης), C_3S (αλίτης).

Ορυκτολογικά συστατικά	Ποσοστό % w/w
C_3S	50 – 70
C_2S	20 – 30
C_3A	5 – 12
C_4AF	5 – 12

Πίνακας 1. Ενδεικτική σύσταση των κύριων ορυκτολογικών συστατικών στο OPC

Τα κύρια στάδια της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου είναι :

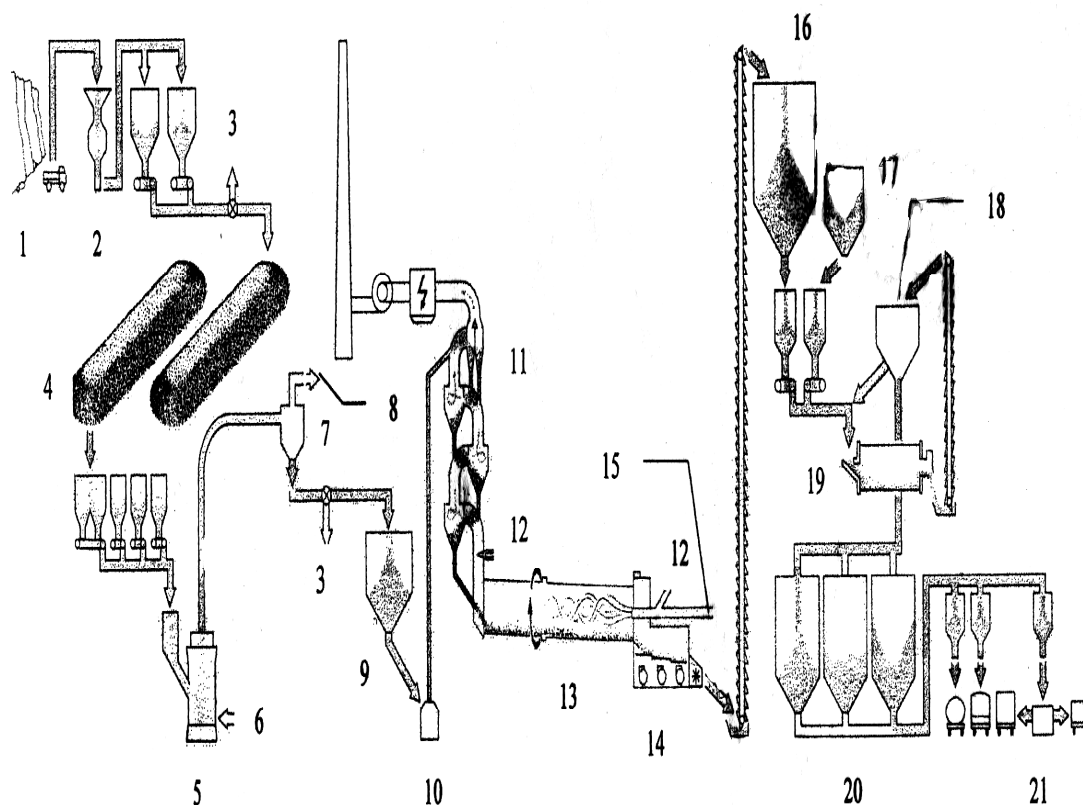
- Προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών
- Έψηση του μίγματος των πρώτων υλών
- Άλεση του τσιμέντου

Οι πρώτες ύλες που μεταφέρονται στα εργοστάσια, θραύονται με τη βοήθεια μεγάλων θραυστήρων και αποθηκεύονται ξεχωριστά ή οδηγούνται κατ' ευθείαν σε σωρούς προομογενοποίησης. Από εκεί με αυτοματοποιημένο σύστημα και με τη βοήθεια ζυγών τροφοδοσίας και μεταφορικών ταινιών, οι προθραυσμένες πλέον πρώτες ύλες τροφοδοτούν το μύλο για την παραγωγή λεπτοαλεσμένου υλικού. Το υλικό αυτό που αποκαλείται φαρίνα, οδηγείται στα σιλό όπου γίνεται η ομογενοποίηση με τη βοήθεια φυσητήρων.

Στη συνέχεια, η φαρίνα αποθηκεύεται σε άλλα αποθηκευτικά σιλό και καταλήγει στα σιλό τροφοδοσίας, πριν από την έξοδό της στην περιστροφική κάμινο για την παραγωγή του κλίνκερ. Για την παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ απαιτούνται 1.6 περίπου τόνοι πρώτων υλών και πάνω από 0.1 τόνοι κάρβουνου.

Οι περιστροφικές κάμινοι είναι κύλινδροι κατασκευασμένοι από ειδικό κράμα, μήκους 70-120m και διαμέτρου 3-5m και είναι επενδεδυμένοι με ειδικά πυρότουβλα. Η φαρίνα πριν εισέλθει στην περιστροφική κάμινο, υφίσταται θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία 900 °C με τη βοήθεια συστήματος κυκλώνων και ασβεστοποιητή, ενώ

στην κάμινο έχουμε προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 1400 °C. Το τελικό προϊόν που βγαίνει από την περιστροφική κάμινο, το κλίνκερ, είναι αποτέλεσμα της διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου και των αργιλοπυριτικών ενώσεων, καθώς και των αντιδράσεων μεταξύ της ασβέστου και των οξειδίων του πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που προκύπτουν. Το τελευταίο στάδιο της παραγωγής του τσιμέντου είναι η συνάλεση του κλίνκερ με 3-5% γύψο, με ή χωρίς άλλες φυσικές ή τεχνητές πρώτες ύλες.[2]



Σχήμα 1. Ροή παραγωγής τσιμέντου

1: λατόμευση, **2:** θραυστήρας, **3:** δειγματοληψία, **4:** προομογενοποίηση ασβεστόλιθου, **5:** μύλος άλεσης Π.Κ., **6:** αέρας ξήρανσης, **7:** στατικός διαχωριστής, **8:** αέριο ρεύμα προς αποκονιωτή, **9:** σιλό ομογενοποίησης μίγματος Π.Κ., **10:** αναβατόριο, **11:** προθερμαντές καμίνου, **12:** καύσιμο, **13:** περιστροφική κάμινος, **14:** ψυγείο κλίνκερ, **15:** πρωτογενής αέρας καύσης, **16:** σιλό κλίνκερ, **17:** σιλό γύψου, **18:** αεροδιαχωριστής διάταξης άλεσης, **19:** σφαιρόμυλος, **20:** σιλό αποθήκευσης κλίνκερ, **21:** διανομή τσιμέντου

I.4. Λευκό τσιμέντο τύπου Portland

Για την παραγωγή λευκού τσιμέντου τύπου Portland (White Portland Cement- WPC) επιλέγονται αυστηρά οι πρώτες ύλες και ρυθμίζονται οι συνθήκες παραγωγής, έτσι ώστε να αποφεύγεται η παρουσία προσμίξεων που επηρεάζουν τη λευκότητα του προϊόντος. Τα παραπάνω καθιστούν το λευκό τσιμέντο ιδιαίτερα ακριβό, με αποτέλεσμα να μην προτιμάται η χρήση του. Οι διαφορές μεταξύ του κοινού τσιμέντου Portland και του λευκού εντοπίζονται στα παρακάτω:

Πρώτες ύλες

Τα λευκά τσιμέντα δεν περιέχουν ή περιέχουν σε πολύ μικρές ποσότητες μεταλλικά οξείδια, κυρίως σιδήρου. Παρασκευάζονται από λευκά ασβεστολιθικά υλικά χωρίς μεταλλικές προσμίξεις (Mn_2O_3 και CrO_3) και λευκή άργιλο $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (φυσική κινέζικη άργιλος, γνωστή ως καολίνη) ή από καθαρά μίγματα οξειδίων αλουμινίου και πυριτίου. Το χαρακτηριστικό γκρι χρώμα του κοινού τσιμέντου οφείλεται κυρίως στην αργιλοφερριτική φάση. Τα επιτρεπτά όρια για τις παραπάνω ενώσεις είναι $Fe_2O_3 < 0,4\%$, $Mn_2O_3 < 0,35\%$ και $Cr_2O_3 < 0,01\%$.

Έψηση πρώτων υλών

Οι ποιότητες της ψημένης κινέζικης αργίλου εξαρτώνται από την διαδικασία ψησίματος της φυσικής κινέζικης αργίλου (καολίνης). Το ψήσιμο υποβάλει την άργιλο σε βαθμιαία μεταβολή φάσεων, από φυσική κινέζικη άργιλο σε μετακαολίνη, που κατόπιν λαμβάνει την ατελή δομή του άμορφου σπινέλιου, σχηματίζοντας τελικά μουλίτη.

Η απουσία οξειδίου του σιδήρου, το οποίο δρα ως ευτηκτικό, δυσκολεύει την κλινκεροποίηση των πρώτων υλών. Έτσι απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία έψησης ($1550-1600^\circ C$), ενώ μερικές φορές προστίθενται και ευτηκτικές ενώσεις όπως κρυόλιθος (Na_3AlF_6). Ως καύσιμο χρησιμοποιείται μαζούτ ή αέριο επειδή η τέφρα του κάρβουνου χρωματίζει το προϊόν. Η ειδική διαδικασία παρασκευής, σε φούρνους με αυξημένη θερμοκρασία, κάνει το υλικό πολύ ακριβότερο από τα κοινά τσιμέντα.

Η ψύξη πραγματοποιείται σε οξειδωτικές συνθήκες, ώστε να ευνοείται η αναγωγή του Fe^{3+} προς Fe^{2+} , του Mn^{4+} προς Mn^{3+} και του Cr^{6+} προς Cr^{3+} ή Cr^{2+} . Στο κλινκερ προστίθεται λευκή γύψος υψηλής καθαρότητας και η άλεση γίνεται με κεραμικά αλεστικά ώστε να μην μολύνεται το προϊόν με σίδηρο. Μερικές φορές προστίθενται κατά την άλεση, ενώσεις υψηλής λευκότητας όπως το TiO_2 .

1.5. Χαρακτηρισμός τσιμέντων

Τα τελευταία χρόνια και στα πλαίσια της έκδοσης των κοινών Ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων που αφορούν στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα. Στο σχετικό πρότυπο ΕΛΟΤ-EN 197-1 που αναφέρεται στην ενοποίηση των επιμέρους τύπων τσιμέντου που παράγονται στις διάφορες χώρες της Ευρώπης, προβλέπονται οι πέντε τύποι και οι πολλές υποδιαίρεσεις του, που παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Ας σημειωθεί ότι ως τσιμέντα Portland ορίζονται αυτά των δύο πρώτων τύπων I και II, όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Τύπος τσιμέντου	Ονομασία	Συστατικά
CEM I	Τσιμέντο Portland	κλίνκερ 95-100%
CEM II	Σύνθετα τσιμέντα Portland	κλίνκερ 65-94% και πρόσθετα (σκωρία, πυριτική παιπάλη, ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, ψημένος σχιστόλιθος, ασβεστόλιθος)
CEM III	Σκωριοτσιμέντα	κλίνκερ 5-64% και σκωρία 36-95%
CEM IV	Ποζολανικά τσιμέντα	κλίνκερ 45-89% και πυριτική παιπάλη ή και ποζολάνη ή και αργιλοπυριτική ιπτάμενη τέφρα 11-55%
CEM V	Σύνθετα τσιμέντα	κλίνκερ 20-64%, σκωρία 18-50% και ποζολάνη ή και αργιλοπυριτική ιπτάμενη τέφρα 16-50%

Πίνακας 2. Κύριοι τύποι τσιμέντου

Τύπος	Ονομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτ. συστ.
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	
ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND**											
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND											
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35		
II/A-M	80-94	6-20									0-5
II/B-M	65-79	21-35									
ΣΚΩΠΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ											
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	
ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ											
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-	0-5
	IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-	
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ											
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	16-30			-	-	-	0-5
	V/B	20-39	31-50	-	31-50			-	-	-	

Πίνακας 3. Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ-ΕΝ 197-1

* Οι συμβολισμοί έχουν ως εξής:

K : κλίνκερ τσιμέντου Portland, **S** : σκωρία υψικαμίνων, **P** : φυσικές ποζολάνες, **Q** : βιομηχανικές ή τεχνητές ποζολάνες, **V,W** : ιπτάμενες τέφρες, **T** : ψημένος σχιστόλιθος, **L** : ασβεστόλιθος, **D** : πυριτική παιπάλη.

** Οι συνθέσεις είναι % κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η γύψος.

Το πρότυπο ορίζει και τις μηχανικές, φυσικές και χημικές απαιτήσεις με τις οποίες πρέπει να συμμορφώνονται οι διάφοροι τύποι τσιμέντου. Αυτές έχουν ως εξής:

Μηχανικές - Κανονικές αντοχές

Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου είναι οι θλιπτικές του και προσδιορίζονται στις 28 ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις που δίνονται στον Πίνακα 4. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών 32,5 N/mm², 42,25 N/mm² και 52,5 N/mm². Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32,5 όπου και μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη που συμβολίζεται με το γράμμα N αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές και η άλλη που συμβολίζεται με το γράμμα R στις μεγάλες πρώιμες αντοχές ή διαφορετικά αντιστοιχεί σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών.

Φυσικές Αντοχές

Προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχής χρόνου πήξης και της σταθερότητας όγκου. Τα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις του Πίνακα 4.

Χημικές Αντοχές

Ελέγχονται μόνο η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, τα SO₃, τα χλωριόντα και η ποζολανικότητα. Οι έλεγχοι αυτοί γίνονται στους τύπους και στις κατηγορίες τσιμέντου που αναφέρονται στον Πίνακα 5 στον οποίο δίνονται και τα όρια που πρέπει να καλύπτονται.

Κατηγορία αντοχών (ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)			Αρχή πήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημ.	7 ημ.	28 ημ.		
32.5	-	≥16	32.5-52.5	≥75	≤10
32.5R	≥10	-	32.5-52.5		
42.5	≥10	-	42.5-62.5	≥60	
42.5R	≥20	-	42.5-62.5		
52.5	≥20	-	≥52.5	≥45	
52.5R	≥30	-	≥52.5		

Πίνακας 4. Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο ΕΛΟΤ-EN 197-1

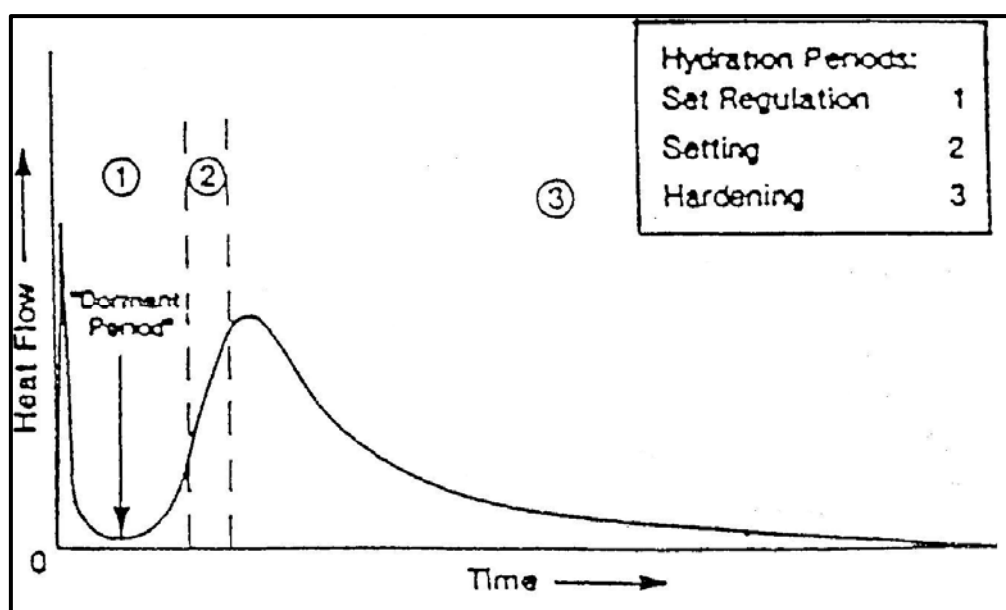
Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαίτηση ¹⁾
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5.0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5.0%
Θειικά (SO ₃)	EN 196-2	CEM I	32.5	≤ 3.5%
			32.5 R	
		CEM II ²⁾	42.5	
			42.5 R	
		CEM IV	52.5	
CEM V	52.5 R			
		CEM III ³⁾	όλες	≤ 4.0%
Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι ⁴⁾	όλες	≤ 0.10%
Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	όλες	Satisfies the test
1) Οι απαιτήσεις δίνονται % w/w 2) Το CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4.5% SO ₃ για όλες τις κατηγορίες αντοχών 3) Το CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4.5% SO ₃ 4) Το CEM III μπορεί να περιέχει χλωριόντα πάνω από 0.10%				

Πίνακας 5. Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις τσιμέντων στο ΕΛΟΤ-EN 197-1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

ΙΙ.1 Ενυδάτωση τσιμέντου Portland

Στη χημεία του τσιμέντου ο όρος «ενυδάτωση» υποδηλώνει το σύνολο των μεταβολών που πραγματοποιούνται όταν άνυδρο τσιμέντο, ή κάποιο από τα συστατικά του, αναμιγνύεται με νερό. Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης διακρίνονται τρεις βασικές χρονικές περιόδους, οι οποίες απεικονίζονται διαγραμματικά στο Σχ. 2, και είναι οι εξής :



Σχήμα 2 : Βασικές χρονικές περιόδους ενυδάτωσης τσιμέντου Portland

▪ **Το στάδιο της πλαστικότητας (Set Regulation) (1).**

Είναι η περίοδος κατά την οποία πραγματοποιείται ανάμιξη, μεταφορά και τοποθέτηση των παστών τσιμέντου, κονιαμάτων κλπ. Κατά τη διάρκεια αυτής, παρατηρείται μεγάλη έκλυση θερμότητας, όταν το νερό προστίθεται στο τσιμέντο, ακολουθεί, όμως, μια περίοδος ύφεσης, που χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή δραστηριότητα. Σημαντική σε αυτό το στάδιο είναι η μικρή ενυδάτωση των ασβεσταργλικών και φερριτικών συστατικών.

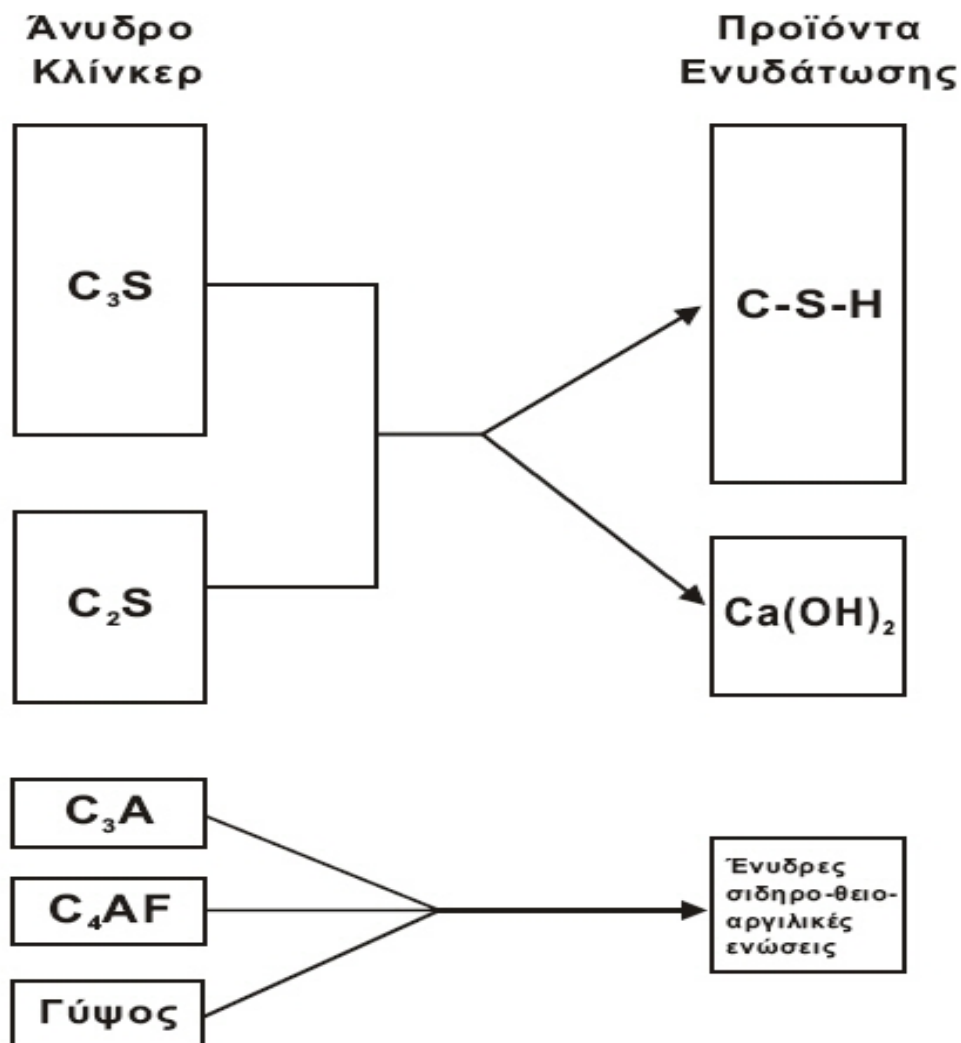
▪ **Το στάδιο της πήξης (Setting) (2).**

Είναι η περίοδος κατά τη διάρκεια της οποίας η πάστα του τσιμέντου χάνει την πλαστικότητά της. Κατά σύμβαση ο αρχικός και τελικός χρόνος πήξης θεωρείται ότι συμπίπτουν με το τέλος της εργασιμότητας της πάστας και την αρχή της ουσιαστικής αντοχής, αντίστοιχα. Σε αυτό το στάδιο, η πήξη προκαλείται από το

σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C-S-H). Την πήξη μπορεί να επηρεάσει και ο σχηματισμός Ca(OH)_2 .

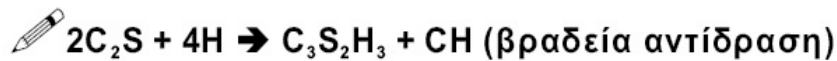
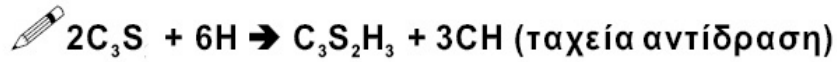
▪ **Το στάδιο της σκλήρυνσης (Hardening) (3).**


Είναι η περίοδος κατά τη διάρκεια της οποίας η πάστα του τσιμέντου αναπτύσσει τις αρχικές αντοχές. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η μεγαλύτερη ενυδάτωση του αλίτη προς ενώσεις (C-S-H) και Ca(OH)_2 . Επίσης, αρχίζει η ενυδάτωση του βελίτη, που είναι υπεύθυνη για την μετέπειτα ανάπτυξη των αντοχών (από 28 μέρες και μετά). Η ενυδάτωση των ασβεσταργιλικών και των φεριτικών φάσεων επηρεάζει ελάχιστα την σκλήρυνση. Ο ετρινγκίτης που παράγεται από την ενυδάτωση των ενώσεων αυτών μετατρέπεται μερικώς σε μονοθειϊκό άλας μετά από 8 – 16 ώρες. Οι αλλαγές που προέρχονται από τη μετατροπή του ετρινγκίτη σε μονοθειϊκό άλας δεν επηρεάζουν σημαντικά τη συνολική διαδικασία σκλήρυνσης.

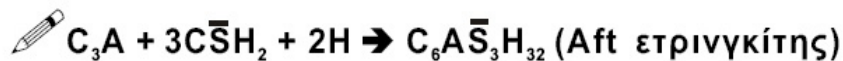



Σχήμα 3: Ενυδάτωση τσιμέντου Portland

Απλουστευμένες αντιδράσεις ενυδάτωσης ορυκτολογικών συστατικών κλίνκερ



 $C_3A + H \rightarrow C_3A$ κρύσταλλοι, ταχύτατη αντίδραση προκαλεί πήξη του τσιμέντου ενώ με την προσθήκη γύψου γίνεται η παρακάτω αντίδραση:



 C_4AF σχεδόν ίδια αντίδραση με C_3A

Επεξήγηση: $C\bar{S}H_2 = \text{γύψος}$, $\bar{S} = SO_4$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗΣ

ΙΙΙ.1. Γενικά για τον ετρινγκίτη

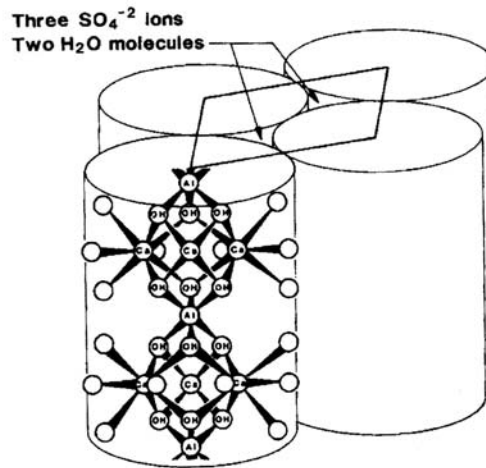
Α. Δομή ετρινγκίτη

Ο ετρινγκίτης, $C_3A (CS)_3 H_{32}$, περιέχει νερό σε διαφορετικές μορφές στη δομή του. Στο διάγραμμα της δομής του, Σχημ.5, φαίνονται οι διαφορετικές θέσεις των μορίων νερού και των ιόντων υδροξειδίου.

- Συνδεδεμένα μόρια νερού, μεταξύ των στηλών του ασβεστίου και των αργιλικών ιόντων, το νερό σε αυτή τη μορφή ισούται με 2 μόρια ανά μονάδα. Αυτά εξισώνονται εύκολα με ήπιες τεχνικές ξήρανσης.
- Μόρια νερού, συνδεδεμένα με δεσμό υδρογόνου με ασβέστιο στην εξωτερική επιφάνεια των στηλών: αυτά τα μόρια, που φτάνουν τα 24 ανά μονάδα, χάνονται σταδιακά κατά τη θέρμανση, με μια υποβάθμιση του χαρακτηριστικού τους διαγράμματος ακτίνων Χ. Είναι δυνατό η απώλεια αυτών των μορίων να αποτραπεί σε κάποια βαθμό.
- Ιόντα υδροξειδίου, μεταξύ των ιόντων ασβεστίου και αργιλίου: Αυτοί είναι οι πιο ισχυροί δεσμοί και η απώλειά τους οδηγεί σε καταστροφή της δομής. Κανονικά αυτό αρχίζει να λαμβάνει χώρα σε μια θερμοκρασία γύρω στους 120° με $130^\circ C$.

Παρά την ύπαρξη νερού, ο συνθετικός ετρινγκίτης είναι σταθερός μέχρι τους $110^\circ C$ και οι πάστες τσιμέντου, τα κονιάματα και τα σκυροδέματα δεν δείχνουν ύπαρξη ετρινγκίτη με περίθλαση ακτίνων Χ μετά την σκλήρυνση από τους 80 στους $90^\circ C$ για αρκετές ώρες. Αυτό υπονοεί ότι υπάρχουν δυνατές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων του συστήματος τσιμέντου, που πιθανότατα περιλαμβάνουν την εισαγωγή των ιόντων μέσα στη μη οργανωμένη δομή του C-S-H ζελ. Πράγματι, στα κονιάματα με μεγάλη ποσότητα SO_3 (8,9%), ο ετρινγκίτης παραμένει ακόμα και μετά τη θέρμανση στους $90^\circ C$.

Ένας άλλος παράγοντας στις πάστες τσιμέντου είναι το αλκαλικό περιβάλλον. Η διαλυτότητα του ετρινγκίτη αυξάνεται σε αλκαλικές συνθήκες, αλλά όταν ο όγκος του υγρού είναι μικρός, αυτό από μόνο του δεν είναι αρκετό για να εξηγήσει την εξαφάνιση του ετρινγκίτη.⁽¹²⁾



Σχήμα 4: Διάγραμμα κρυσταλλικής δομής ετρινγκίτη

B. Μορφολογία ετρινγκίτη

Δυο τύποι ετρινγκίτη αναμένονται από τη ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Ο πρώτος είναι αυτός που δεν συμβάλει στην ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση και σχηματίζεται τοποχημικά για τιμές pH μεταξύ 12.5 και 12.9 δίνοντας τελικά διογκώσεις, ενώ ο δεύτερος τύπος εμφανίζεται από τα πρώτα μόλις δευτερόλεπτα της ενυδάτωσης και για μικρότερες τιμές pH 11.5-11.8. Αυτός ο τύπος δεν προκαλεί διογκώσεις, αλλά συνεισφέρει στην ανάπτυξη των αντοχών της πάστας. Ο σχηματισμός του ετρινγκίτη περιλαμβάνει στάδιο ιζηματοποίησης. Η κρυστάλλωσή του, πραγματοποιείται επί τόπου στους πόρους με μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου, ενώ με μικρότερη συγκέντρωση αυτών μπορεί να σχηματιστεί στην αρχική θέση αλλά και σε μεγάλες ποσότητες.

Η διόγκωση επομένως, σχετίζεται με την κατανομή των κρυστάλλων του ετρινγκίτη στην πάστα του τσιμέντου. Αν μάλιστα οι κρύσταλλοι αυτοί περιορίζονται κοντά στην επιφάνεια των αργιλικών κόκκων τότε η διόγκωση είναι αρκετά σημαντική. Αν πάλι διασκορπίζονται στην κοινή επιφάνεια της αργιλικής φάσης και των πόρων αλλά και στο υπόλοιπο διάλυμα, τότε η διόγκωση είναι πολύ μικρότερη. Συσχετίζοντας έτσι, τη μορφολογία του ετρινγκίτη με τη συγκέντρωση των υδροξυλίων προσδιορίζονται δυο διαφορετικοί τύποι για την ένωση. Ο τύπος I, με βελονοειδείς κρυστάλλους, μήκους 10-100μm και αρκετά μm πάχος. Αυτοί οι κρύσταλλοι σχηματίζονται κάτω από συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης υδροξυλίων, δεν προκαλούν διόγκωση και είναι χαρακτηριστικοί των γρήγορης πήξης τσιμέντων. Ο τύπος II ετρινγκίτη από την άλλη, έχει κρυστάλλους που μοιάζουν με ράβδο, μήκους 1-2μm και 0.1-0.2μm πάχους, απαιτούν υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου όπως κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland και των διογκωμένων τσιμέντων. Μπορούν να

προκαλέσουν διόγκωση άλλα και να ενισχύσουν τις αντοχές αλλά αυτό εξαρτάται άλλοτε από τον περιορισμό του συστήματος και άλλοτε από τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Μια άλλη κατηγοριοποίηση για τον ετρινγκίτη είναι αυτή σε ενεργητικό και παθητικό. Ένα μίγμα θειαργλικού κλίνκερ και γύψου, σκληραίνει και δεν παρουσιάζει σημαντική διόγκωση τις τρεις πρώτες μέρες και αυτό γιατί περιέχει παθητικό ετρινγκίτη. Παρόλ' αυτά, με την παρουσία ενός 5% επιπλέον ασβεστόλιθου, η διόγκωση μεγαλώνει κατά 1.5-1.7 εξαιτίας δημιουργίας ενεργητικού ετρινγκίτη. Με επιπλέον προσθήκη 8-10% ποζολάνης, όπως πυριτική παιπάλη, η διόγκωση μειώνεται 1.5-2.5 φορές λόγω αντίδρασης με τον υπάρχοντα ασβεστόλιθο.

Γ.Σχηματισμός ετρινγκίτη

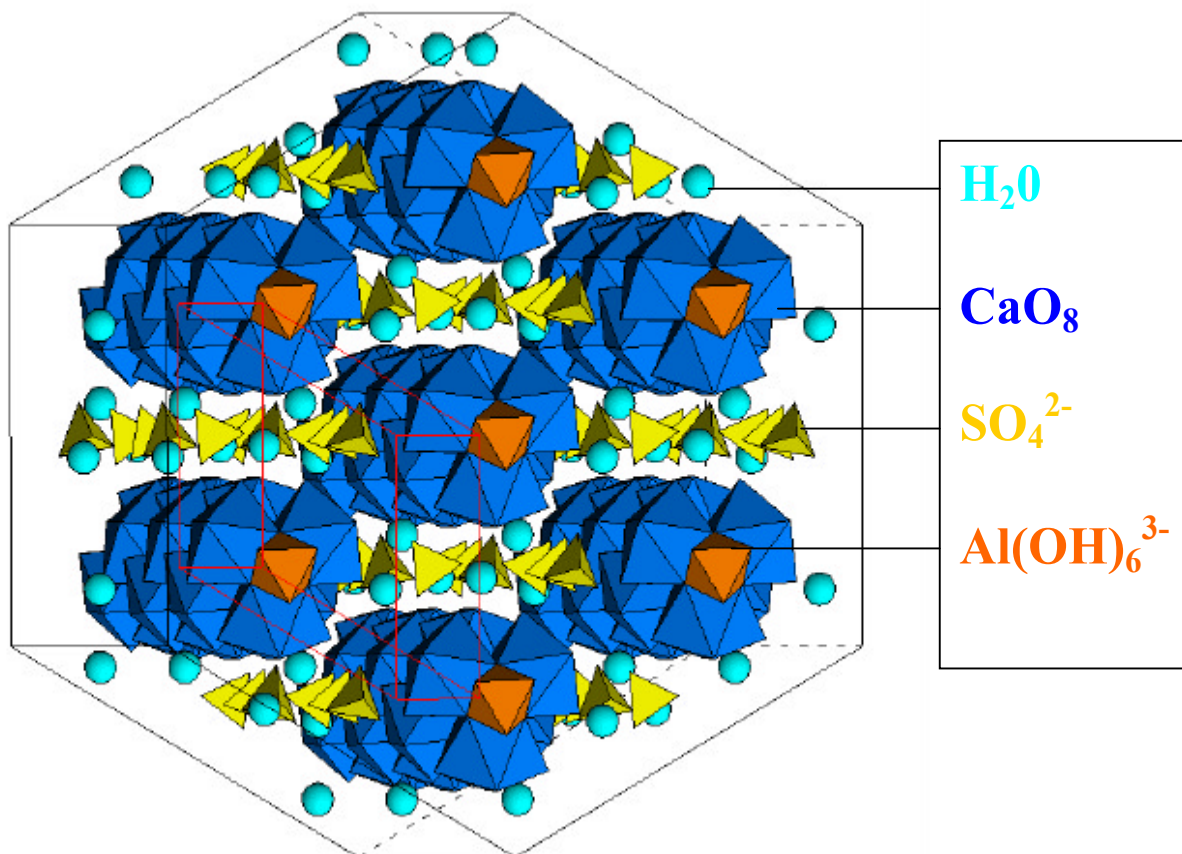
Στο σύστημα $C_3A-H_2O-CSH_2$ το πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης επιβραδύνεται σημαντικά. Το κύριο προϊόν είναι ο ετρινγκίτης σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν όλη η γύψος καταναλωθεί, ο ετρινγκίτης αρχίζει να αντιδρά με το C_3A και ο ρυθμός ενυδάτωσης αυξάνεται. Στο στάδιο αυτό παράγεται μονοθεϊκό ενυδατωμένο άλας σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ποσότητα της γύψου που προστίθεται στο τσιμέντο εκφράζεται ως το ποσοστό των SO_3 το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 4% για να αποφεύγεται η διόγκωση του τσιμέντου εξαιτίας του σχηματισμού μεγάλης ποσότητας ετρινγκίτη.



Σχήμα 5: Σχηματισμός ετρινγκίτη

Ο ετρινγκίτης σχηματίζεται μόνο σε μικρές ποσότητες, έτσι αναλυτικές διερευνήσεις είναι δύσκολες, σχεδόν αδύνατες.

Κανονικά ο αρχικός σχηματισμός ετρινγκίτη λαμβάνει χώρα στις πρώτες ώρες ενυδάτωσης. Κατά τη διάρκεια αυτή η τιμή του pH της διάλυσης των πόρων εξαρτάται από το ποσό των άμεσα διαλυτών αλκαλίων και συνεπώς τοποθετείται περίπου στο 13 μέσα στη πρώτη ώρα.. Μόνο με την εξέλιξη της ενυδάτωσης η αύξηση συγκέντρωσης των OH⁻ συνεχίζεται λόγω της κατανάλωσης της διαλυτής φάσης. Έτσι λοιπόν προκύπτει το ερώτημα αν ο αρχικά σχηματιζόμενος ετρινγκίτης (πρωτογενής) παραμένει σταθερός κάτω από τις μεταβαλλόμενες συνθήκες pH και την περιβάλλουσα διαλυτή φάση.

Τα τεστ δείχνουν ότι ο ετρινγκίτης που έχει καθιζάνει κατά τη διάλυση γίνεται αυξανόμενα ασταθής με την αύξηση του pH, λόγω της προσθήκης KOH. Ο ετρινγκίτης αρχίζει σιγά σιγά να αποσυντίθεται σε συγκέντρωση OH⁻ 400-500 mmole/l. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η διαδικασία εντείνεται και έχουμε μετατροπή σε προϊόντα ένυδρου θεικού άλατος, πορτλαντίτη και μονοθεικού άλατος, υπό την επίδραση CO₂. Θεικό άλας μπορεί να εξακριβωθεί σε μεγάλα ποσά στη διαλυτή

φάση. Επίσης η συγκέντρωση του θεικού άλατος αυξάνεται με την αύξηση των διαλυτών αλκαλίων. Η αποσύνθεση του ετρινγκίτη λαμβάνει χώρα όσο η συγκέντρωση ιόντων αυξάνεται στην υγρή φάση, φτάνοντας σε ισορροπία με τα στερεά συστατικά.

Περαιτέρω διερευνήσεις στις οποίες ήδη ξηρός συνθετικός ετρινγκίτης ήταν εκτεθειμένος σε διαλυτό KOH με αναλογία 1/25 απέδειξαν την πορεία αποσύνθεσης του ετρινγκίτη σε αλκαλικό περιβάλλον. Ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται σε 3 μέρες σε συγκέντρωση υδροξυλίου 770 mmole/l με σχηματισμό ένυδρου θεικού άλατος, καλσίτη, βατερίτη και γύψου. Έτσι δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι ο πρωτογενής ετρινγκίτης μπορεί να μετατραπεί σε θεικό άλας σε αυξημένες τιμές pH, λόγω της πορείας της ενυδάτωσης.

III.2. Σύνθεση του ετρινγκίτη

A. Ενυδάτωση C₃A

Δύο μέθοδοι προετοιμασίας ετρινγκίτη που χρησιμοποιούν C₃A ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκαν. Στη μέθοδο I, ένα μίγμα C₃A και γύψου σε αναλογία 1:3 αναμίχθηκε με 50 % κατά βάρος του ύδατος. Η πάστα κρατήθηκε σε μια σφραγισμένη πλαστική τσάντα σε θερμοκρασία δωματίου για 40 ημέρες. Ο ετρινγκίτης αλέστηκε στη συνέχεια με την ακετόνη, φιλτραρίστηκε και εκπλύθηκε πρώτα με την ακετόνη και έπειτα με το διεθυλικό αιθέρα, και τελικά ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα σταθερό βάρος. Στη μέθοδο II, 0,02 moles του C₃A και 0,06 moles γύψου σε 1 λίτρο ύδατος αναδεύτηκε για 72 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ετρινγκίτης απομακρύνθηκε με διήθηση και μεταχειρίστηκε όπως στη μέθοδο I.

B. Ενυδάτωση τσιμέντου με υψηλή περιεκτικότητα σε αλούμινα

Οι ερευνητές σε μια προσπάθεια να μελετήσουν τα μέλη του στερεού διαλύματος C₃A·3C SH₂·aq - C₃A·3CH·aq ετρινγκίτη ετοιμάζοντας πρώτα ένα διάλυμα άλατος αργιλικού ασβεστίου.

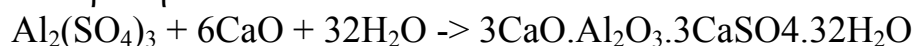
Ένα διάλυμα ασβέστη-ζάχαρης προετοιμάστηκε έπειτα, χρησιμοποιώντας την τεχνική για τη συγκέντρωση ασβέστη στο διάλυμα. Σε αυτό το διάλυμα ασβέστη προστέθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες του διαλύματος των αλάτων αργιλικού ασβεστίου και της γύψου. Τα αντιδραστήρια ανακινήθηκαν έπειτα σε ένα μπουκάλι πολυαιθυλενίου για επτά ημέρες, και ο ετρινγκίτης φιλτραρίστηκε και αποξηράνθηκε.

Γ. Ενυδάτωση του θειαργυλικού ασβεστίου

Μια συνθετική διαδικασία αναπτύχθηκε στα οποία ο ετρινγκίτης προετοιμάστηκε από την άμεση ενυδάτωση μιας άνυδρης μοριακής σύνθεσης, $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3$, η οποία έγινε από ασβεστοποίηση των στοιχειομετρικών ποσοτήτων ανθρακικού ασβεστίου, υδροξειδίου αργιλίου, και γύψου στους 1300°C . Δεδομένου ότι το $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ είναι η μόνη γνωστή σταθερή τριαδική φάση, η σύνθεση της άνυδρης ένωσης καθορίστηκε από την διάθλαση των ακτίνων X, να είναι 30% της τριαδικής φάσης, 53,5% CaSO_4 , και 16,5% CaO . Αυτό το υλικό αλέστηκε σε λεπτότητα περίπου $4.000\text{ cm}^2/\text{g}$ και ενυδατώθηκε στη συνέχεια με μια στοιχειομετρική ποσότητα αποσταγμένου νερού για να παραγάγει $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\bar{\text{C}}\cdot\text{H}_{33}$. Η φρέσκια πάστα, επάνω στη μίξη, πετάχτηκε σε κυλινδρικές πλαστικές φόρμες διαμέτρου 1-ίντσας (25mm). Μετά τη σκλήρυνση, η πάστα αφαιρέθηκε από τις φόρμες, τυλίχτηκε σε βαμβακερά μαντήλια που ενυδατώθηκαν με αποσταγμένο νερό, και μεταφέρθηκαν σε ένα αεροστεγές κιβώτιο για περαιτέρω ενυδάτωση. Σε επτά ημέρες το υλικό ενυδατώθηκε εντελώς σε εντριγκίτη, και η ανάλυση XRD δεν εμφάνισε οποιαδήποτε ανθρακικά προϊόντα, ενυδατωμένες ενώσεις πλην του ετρινγκίτη, ή ουσίες μη ενυδατωμένες. Ο ετρινγκίτης ήταν μικροκρυσταλλικός και η βελονοειδής κρυσταλλική συμπεριφορά του δεν θα μπορούσε να παρατηρηθεί από την πετρογραφική μικροσκοπία.

Δ. Αντιδράσεις θεικών αλάτων ασβέστη-αργιλίου

Μια διαφορετική προσέγγιση στο σχηματισμό ετρινγκίτη είναι μέσω της χρήσης του θεικού άλατος ασβέστη και αργιλίου από την αντίδραση:



Μια μελέτη υπέδειξε [17] ότι λόγω της διαλυτότητας του ετρινγκίτη, ένας μεγάλος αριθμός ιόντων ασβεστίου και θείου ήταν απαραίτητος στη σύνθεση για να κρυσταλλοποιηθεί το προϊόν ως ενιαία σταθερή φάση. Η αντίδραση καταβύθισης που διαμορφώνει τον ετρινγκίτη από ένα μίγμα διαλυμάτων εμφανίστηκε γρήγορα από τη χρήση στοιχειομετρικών ποσών των αντιδραστηρίων, και το προϊόν θα μπορούσε να φιλτραριστεί μετά από περίπου μια ώρα. Κανένα υπερβολικό ποσό ασβέστη και θεικού άλατος δεν απαιτήθηκε. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν όσο το δυνατόν υψηλότερες προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή ετρινγκίτη. Συνεπώς, η συγκέντρωση του διαλύματος ασβεστίου αυξήθηκε από τη διάλυση του ασβέστη σε ένα διάλυμα σακχαρόζης 10%.

Η σύνθεση που χρησιμοποιήθηκε έχει ως εξής:

"Διάλυμα I - 13,63 γρ. $Al_2(SO_4)_3$, που διαλύεται σε 40 mL H_2O .

Διάλυμα II - 13,40 γρ. CaO , που διαλύεται στο υδάτινο διάλυμα 10% ζάχαρης 890 mL. Μίγματα διαλυμάτων I και II. Περιστροφή για αρκετές ώρες ή ολονυκτίς. Φίλτρο."

Κατιονικός-αντικατασταθής ετρινγκίτης.

Αυτή η συνθετική προσέγγιση παραχωρεί επίσης καλά στην προετοιμασία κατιονικού-αντικατασταθέντα ετρινγκίτη, στα οποία το Al_2O_3 αντικαθίσταται από άλλα μέταλλα στη βασική δομή στηλών. Προετοίμασε τον αντικατασταθέν με σίδηρο ετρινγκίτη, $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, με ανάδευση σε $25^\circ C$ ($77^\circ F$) ενός διαλύματος της στυπτηρίας σιδήρου, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, με τον ασβέστη σε κατάλληλες αναλογίες για δύο ημέρες. Ο αντικατασταθής με χρώμιο ετρινγκίτης, $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, προετοιμάστηκε ως εξής:

"Διάλυμα I - 38,26 γρ $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, που διαλύεται σε 20 mL H_2O .

Διάλυμα II - 12,89 γρ. CaO , που διαλύεται σε υδάτινο διάλυμα ζάχαρης 10% 1000 mL.

Μίγματα I και II. Ανάδευση για αρκετές ώρες ή ολονυκτίς. Φίλτρο."

Εκτός από τα ανωτέρω, επίσης προετοιμάστηκαν[18] οι αντικατασταθείς από τιτάλιο και μαγγάνιο ετρινγκίτες από τις τροποποιήσεις της ίδιας συνθετικής διαδικασίας. Διαπίστωσε ότι το αργίλιο μπορεί να αντικατασταθεί από οποιοδήποτε τρισθενές μεταλλικό κατιόν που μπορεί να δώσει κατάλληλα οκτάεδρα $[M(OH)_6]^{3-}$ χωρίς εξασθένιση της δομής του ετρινγκίτη.

E. Ασβεστο-αλκαλι-αργιλικά και θειικά άλατα

Μια άλλη συνθετική διαδρομή στην προετοιμασία ετρινγκίτη είναι με τη βοήθεια της αντίδρασης μεταξύ του αργιλικού άλατος νατρίου, του θεικού άλατος νατρίου, και του ασβέστη από την αντίδραση: $Na_2Al_2O_4 + 3Na_2SO_4 + 6CaO + 36H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 8NaOH$ Τα άλατα καλίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε παρόμοια διαδικασία. Αυτή η διαδικασία, εντούτοις, έχει τη μέγιστη αξία της στη σύνθεση των αναλόγων του αντικατασταθέντος -από ενώσεις υδροξειδίων-ετρινγκίτη. Ερευνητές [19] χρησιμοποίησαν αυτήν την προσέγγιση για να παράγουν ετρινγκίτη θεικού, καθώς επίσης και τους ετρινγκίτες βορικού, αρσενικού, άλατος του σεληνίου, άλατος του τριοξειδίου του μολυβδαινίου και του χρωμικού άλατος, που αντικατέστησαν μερικώς ή όλο το θεικό άλας. Αυτοί οι αντικατασταθέντες -από ενώσεις υδροξειδίων-ετρινγκίτες συντέθηκαν με τη μίξη των διαλυμάτων του οξικού άλατος ασβεστίου, του αργιλικού

άλατος νατρίου, και του άλατος νατρίου του επιλεγμένου υδροξειδίου σε στοιχειομετρικά ποσά, διατηρώντας το pH σε εύρος από 12 έως 13 από τις προσθήκες υδροξειδίου νατρίου.

E1. Ετρινγκίτες αντικατασταθέντες-από ενώσεις υδροξειδίων

Η αντίδραση που δίνει την καλύτερη παραγωγή ετρινγκίτη [ήταν η ακόλουθη: Τα "στοιχειομετρικά ποσά αντιδραστήριου $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, και οι πηγές υδροξειδίων (Na_2HAsO_4 , $\text{B}(\text{OH})_3$, Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2SeO_4 , ή Na_3VO_4) διαλύθηκαν χωριστά στο απιοντισμένο νερό. Η υδάτινη ένυδρη ουσία αργιλικού νατρίου προστέθηκε με ανάδευση στο διάλυμα οξικού ασβεστίου και ένα νεφελώδες μίγμα λήφθηκε. Ένα αναμεμιγμένο διάλυμα του θεικού νατρίου και της πηγής ανιόντων προστέθηκε αργά στο διάλυμα αργιλικού νατρίου με ανάδευση. Το pH του μίγματος της αντίδρασης έφτασε στο 12.5-13 με NaOH και ένα ίζημα άρχισε να διαμορφώνεται. Το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε με χαμηλή ταχύτητα όλη τη νύχτα. Το ίζημα φιλτραρίστηκε από την αναρρόφηση και εκπλύθηκε με μικρό όγκο απιοντισμένου ύδατος. Επειδή η ξήρανση υπό τις περιβαλλοντικές συνθήκες διαρκούσε συχνά πολλές ημέρες, τα προϊόντα αποξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου υπό κενό σε ξηραντήρα. Οι ξηρές σκόνες καταχωρήθηκαν σε ξηραντήρα. Στο μέγιστο πιθανό, αυτές οι διαδικασίες διενεργήθηκαν σε μια ατμόσφαιρα N_2 , αλλά η αποφυγή της επαφής με το CO_2 στον αέρα δεν ήταν δυνατή." Η περαιτέρω εργασία πρότεινε ότι μια βελτιωμένη διαδικασία περιέλαβε μια συνθετική μέθοδο βασισμένη στη χρήση ενός διαλύματος σακχαρόζης του οξειδίου ασβεστίου, οι οποίες αντικατέστησαν την προηγούμενη χρήση του οξικού ασβεστίου. Αποφασίστηκε επίσης να χρησιμοποιηθεί μια περίσσεια του αργιλίου επειδή κατ' αυτό τον τρόπο τα πιθανά περιορισμένα αντιδραστήρια θα ήταν το θεικό άλας και ασβέστιο. Κατά συνέπεια ο σχηματισμός του θεικού άλατος ασβεστίου, που θα ήταν δύσκολο να εκπλυθεί, θα ελαχιστοποιούταν. Το υπερβολικό αργίλιο θα παρέμενε διαλυτό σε υψηλό pH της αντίδρασης. Η τελική μέθοδος σύνθεσης καθαρίστηκε πρόσθετα για να αποτρέψει το σχηματισμό του άμορφου υδροξειδίου αργιλίου κατά τη διάρκεια της πλύσης με νερό του συντεθειμένου ετρινγκίτη με την χρήση προκαταρκτικής έκπλυσης με το νερό που προστίθεται στο υδροξείδιο νατρίου για να παραγάγει ένα pH μεγαλύτερο από 12,5. Μετά την προκαταρκτική έκπλυση, το περίσσειο νάτριο αφαιρέθηκε με ένα πρόσθετο πλύσιμο με απιοντισμένο νερό.

E2. Ετρινγκίτες αντικατασταθέντες από βορικό άλας και άλας σεληνίου

Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για να παραγάγει τους ετρινγκίτες θεικού, βορικού, και άλατος σεληνίου και είναι η ακόλουθη: "Ένα διάλυμα που προετοιμάστηκε από το οξείδιο ασβεστίου που διαλύθηκε σε ένα διάλυμα σακχαρόζης 10% εισήχθη σε ένα χώρο σε ατμόσφαιρα αζώτου. Ένα διάλυμα στοιχειομετρικού ποσού του θεικού νατρίου, ή του άλατος νατρίου του κατάλληλου ανιόντος, αναμεμιγμένο με δύο φορές το στοιχειομετρικό ποσό αργλικού νατρίου προστέθηκε αργά στο αναδευόμενο διάλυμα του οξειδίου ασβεστίου. Η προσθήκη του αναμεμιγμένου διαλύματος και του υδροξειδίου έγινε μεταξύ 4 και 7 mL ανά λεπτό. Αυτό έγινε για πάνω από μια ώρα για την προσθήκη του μικτού διαλύματος χρησιμοποιώντας τους όγκους που χρησιμοποιούνται συνήθως στην εργαστηριακή σύνθεση. Το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 24 ώρες για την ισορρόπηση. Η ανάδευση σταμάτησε και το μίγμα αφέθηκε να ηρεμήσει. Το παραπάνω διάλυμα μεταγγίστηκε. Το υλικό που παραμένει πλύθηκε με δύο διαδοχικές προσθήκες του διαλύματος υδροξειδίου νατρίου pH 12,5 για να αφαιρέσει το παραπάνω αργίλιο, που ακολουθήθηκαν από δύο διαδοχικά πλυσίματα ύδατος για να αφαιρέσουν το υδροξείδιο νατρίου. Το στερεό επιτράπηκε να ηρεμήσει και χωρίστηκε σε χονδροειδές χαρτί φίλτρων σε χωνί Buchner. Κενό εφαρμόστηκε για να αφαιρέσει το περίσσειο ύδωρ από τα στερεά, τα οποία έπειτα ξηράνθηκαν από τη γέλη πυριτίου σε ξηραντήρα." Μια σύνθεση χωρίς σακχαρόζη, χρησιμοποιεί αιώρημα οξειδίου ασβεστίου αντί του οξειδίου ασβεστίου που διαλύεται σε ένα διάλυμα σακχαρόζης 10%, και παράγει ένα πίο βελονοειδές προϊόν.

E3. Άλλοι ετρινγκίτες από ενώσεις υδροξειδίων

Παρόμοιες μέθοδοι προετοιμασιών χρησιμοποιήθηκαν για να συνθέσουν τους ετρινγκίτες θεικού, θειώδους, βορικού, νιτρικού, και ανθρακικού άλατος. Αναθεώρησαν τις προηγούμενες διαδικασίες, και χρησιμοποίησαν επιτυχώς τη μέθοδο διαλύματος CaO-σακχαρόζης, στην οποία ο αδύναμα συνδεδεμένος ασβέστης αφαιρείται εύκολα κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του ετρινγκίτη. Το απαραίτητο αργίλιο δόθηκε από ένα διάλυμα αργλικού άλατος νατρίου, και τα ανιόντα παράχθηκαν ως διαλυτά άλατα όπως $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , H_3BO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ή Na_2CO_3 . Εντριγκίτης υδροξειδίου θα μπορούσε να προετοιμαστεί με τη σύνθεση $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{--}32\text{H}_2\text{O}$, αλλά άρχισε να μετατρέπεται σε ετρινγκίτη και ασβεστίτη ανθρακικού άλατος μετά από έκθεση 30 λεπτών στην ατμόσφαιρα. Ήταν αδύνατο να αποφευχθεί η μόλυνση από CO_2 κατά την προετοιμασία ετρινγκίτη υδροξειδίου. Οι προσπάθειες να προετοιμαστεί ετρινγκίτης χλωριδίου απέτυχαν και το υπερβολικό χλωρίδιο είτε παρέμεινε στο

διήθημα είτε έγινε μέρος πρόσθετα διαμορφωμένου μονοχλωριδίου. Ετρινγκίτης θεικού άλατος βρέθηκε να είναι η σταθερότερη ένωση αυτής της ομάδας.

E4. Ετρινγκίτες αντικατασταθέντες από ανθρακικό άλας

Ερευνητές επίσης συνέθεσαν ετρινγκίτη ανθρακικού άλατος με τη μίξη ενός διαλύματος του αργιλικού άλατος νατρίου και του διττανθρακικού άλατος νατρίου (NaHCO_3) με ένα διάλυμα CaO που διαλύθηκε σε ένα υδάτινο διάλυμα ζάχαρης 10%. Ο ετρινγκίτης ανθρακικού άλατος διαμορφώνεται κατά τη διάρκεια της μίξης για αρκετές ώρες ή ολονυκτίς. [22]

III.3. Ανάλυση του ετρινγκίτη

Αν και ο εντριγκίτης μπορεί να προσδιοριστεί συνήθως με ένα πετρογραφικό μικροσκόπιο, άλλες αναλυτικές μέθοδοι απαιτούνται συχνά, ιδιαίτερα εάν ποσοτικές ή ημιποσοτικές πληροφορίες απαιτούνται.

A. Επιλεκτική Διάλυση

Μια κατάλληλη χημική μέθοδος αναπτύχθηκε αρχικά από ερευνητές [21] που χρησιμοποίησαν την εκλεκτική διάλυση του ετρινγκίτη από πάστα ενισχυμένου τσιμέντου με μια αναλογία 1:3 διαλύματος γλυκόλης-μεθανόλης και αιθυλενίου. Η πάστα ήταν πρώτο έδαφος για να περάσει ένα κόσκινο πλέγματος 200, που είχε ξηρανθεί και που εξήχθη με το διάλυμα γλυκόλη-μεθανόλης αιθυλενίου για 1 έως 2 ώρες, και που φιλτραρίστηκε μέσω ενός γυαλιού. Το διήθημα εξατμίστηκε στη συνέχεια και το υπόλειμμα διαλύθηκε σε αραιό HCl . Αυτό το διάλυμα έπειτα αναλύθηκε για Al_2O_3 από τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και υπολογίστηκε η αντίστοιχη ποσότητα ετρινγκίτη. Οι υπολογισμοί που βασίστηκαν στο διαλυμένο περιεχόμενο ασβέστη ή θεικού άλατος οδήγησαν στις μεγάλες υπερεκτιμήσεις της περιεκτικότητας σε ετρινγκίτη. Άλλοι μελετητές επιτυχώς υιοθέτησαν την ίδια τεχνική για να μελετηθεί η διάλυση ετρινγκίτη καθώς επίσης και διάφορων άλλων άνυδρων και ενυδατωμένων μεταλλευμάτων τσιμέντου σε ένα διάλυμα γλυκόλη αιθυλενίου 1:3: μεθανόλης. Όπως οι προηγούμενοι ερευνητές είχαν κάνει, η περιεκτικότητα σε ετρινγκίτη υπολογίστηκε από το ποσό του Al_2O_3 που βρέθηκε στο διάλυμα μετά από την αντίδραση 200 mg της ουσίας σε 300ml διαλύτη για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.

Διαπιστώθηκε ότι ο ετρινγκίτης διαλύθηκε σχεδόν ποσοτικά με τις διαλυτότητες άλλων φάσεων που περιέχουν την αλούμινα, συμπεριλαμβανομένης της φάσης AFm, που είναι σχετικά κατώτερη.

Εκτός από τον ετρινγκίτη, μόνο το υδροξείδιο γύψου και ασβεστίου εξέθεσε μια σημαντική διαλυτότητα στο διάλυμα γλυκόλη-μεθανόλης αιθυλενίου.

B. Διαφορική Θερμική Ανάλυση

Μερικές από τις πιο πρόωρες ενόργανες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηρίσουν τον ετρινγκίτη ήταν η χρήση της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της διάθλασης με ακτίνες X (XRD). Μελετήθηκε ο σχηματισμός ετρινγκίτη σε πάστες τσιμέντου και βρέθηκε διάγραμμα DTA με κανονικοποιημένη κορυφή θερμοκρασίας για ετρινγκίτη 136°C (277°F) σε διάρκεια μιας ημέρας, η οποία μετατοπίστηκε βαθμιαία προς τα πάνω σε 156°C (313°F) σε διάρκεια 6 μηνών. Οι συντάκτες απέδωσαν αυτήν την ενδοθερμική μετατόπιση κορυφής στον αρχικό σχηματισμό του καθαρού τέλους θεικού άλατος μέλους της φάσης AFt, η οποία με αυξανόμενο χρόνο ενυδάτωσης έγινε περισσότερο αντικατασταθείσα από το υδροξείδιο .

Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η κορυφή DTA που παράγεται από τη φάση AFt είναι αιχμηρή και αρκετά έντονη στην ενυδάτωση του τσιμέντου που χρησιμοποιείται για τις ποσοτικές μετρήσεις, ιδιαίτερα στις πάστες με τους χαμηλότερους βαθμούς ενυδάτωσης και επομένως, χαμηλό περιεχόμενο C-S-H.

Από τη μέτρηση των περιοχών κορυφών καθορίστηκε ότι η μέθοδος δεν ήταν ευαίσθητη σε παραλλαγές στη μέθοδο προετοιμασίας, σύνθεσης, και διαύγειας της φάσης AFt. Η προετοιμασία δειγμάτων είναι αρκετά σημαντική και είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια διαδικασία αρκετά ήπια να διατηρήσει ολόκληρη την ποσότητα του κρυσταλλικού ύδατος στο δικτυωτό κρυσταλλικό πλέγμα του ετρινγκίτη. Αυτό επιτυγχάνθηκε με την παύση της ενυδάτωσης και την έκπλυση με ακετόνη, πλένοντας έπειτα με το διαιθυλικό αιθέρα, και ξηραίνοντας τελικά σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα σταθερό βάρος. Ομοίως, σε μελέτη σχηματισμού ετρινγκίτη στην ενυδάτωση τσιμέντου, διαπίστωσαν ότι στους σύντομους χρόνους ενυδάτωσης η κορυφή DTA ετρινγκίτη περίπου στους 130°C (266°F) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη μελέτη πρόωρων αντιδράσεων σχηματισμού θειαργλικού άλατος. Οι μορφές των κορυφών διέφεραν στη διαύγεια, αλλά οι μετρήσεις των περιοχών κορυφών ελαχιστοποίησαν οποιαδήποτε σφάλματα. Σε αυτές τις μελέτες, η διαδικασία ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκε με την έκπλυση της πάστας με ακετόνη. Βρέθηκε επίσης μέσω αυτών των μελετών DTA ότι η προσθήκη του θεικού καλίου ή η αντικατάστασή του με το γύψο αυξάνουν και οι δύο το σχηματισμό ετρινγκίτη.

Οι μέθοδοι TGA και DSC

Η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) και η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για να καθοριστεί το ποσό ύδατος που χάνεται από τον ετρινγκίτη στη θέρμανση και την αλλαγή ενθαλπίας. Υπό κανονικές συνθήκες, το νερό του ετρινγκίτη και μόρια ύδατος συντονισμένα με τα ιόντα ασβεστίου και οκταεδρικά $Al(OH)_6]^{3-}$ απελευθερώνονται σε θερμοκρασία από 70° σε 170°C (158° σε 338°F). Αυτό, δυστυχώς, επίσης επικαλύπτεται κάπως με την απώλεια ύδατος από το παρόν C-S-H, και καθιστά έναν ποσοτικό προσδιορισμό του ετρινγκίτη δύσκολο στις ενυδατωμένες πάστες τσιμέντου.

Γ. Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Μια ποσοτική αναλυτική μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό ετρινγκίτη στην πάστα, το κονίαμα, και το σκυρόδεμα. Ένα υλικό αναφοράς ετρινγκίτη συντέθηκε από το θεικό αργίλιο και το υδροξείδιο ασβεστίου, και επάνω στην ξήρανση σε σταθερό βάρος, αναλύθηκε από XRD. Το πρότυπο διάθλασής του αντιστοιχούσε πολύ καλά στις τιμές και τις εντάσεις των d-διαστημάτων του αρχείου διάθλασης σκονών αναφοράς JCPDS. Η διαδικασία δοκιμής βασίστηκε στην ανίχνευση ενός δείγματος που περιέχει το ημιενυδατωμένο θεικό ασβέστιο ως εσωτερικό πρότυπο σε εύρος γωνίας Bragg από 14° σε 16° 2 θήτα σε γωνιακή ταχύτητα 1/8° 2-θήτα το λεπτό με την ακτινοβολία cu-Kα. Η αναλυτική γραμμή για τον ετρινγκίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ότι στα 0,561 nm (15.8° 2θ) και η εσωτερική πρότυπη γραμμή που επιλέχθηκε ήταν το δ-διάστημα στα 0,601 nm (14.7° 2θ). Χρησιμοποιώντας αυτήν την μέθοδο, οι ερευνητές κατέδειξαν ένα όριο ανίχνευσης για τον ετρινγκίτη 0,63 έως 1,40 % κατά βάρος στο σκυρόδεμα, 1,23 % κατά βάρος στο κονίαμα, και 1,8 % κατά βάρος στις πάστες τσιμέντου. Σε κάθε περίπτωση, οι καμπύλες βαθμολόγησης που προετοιμάστηκαν ταίριαζαν στη μήτρα προκειμένου να επιτευχθούν ποσοτικά αποτελέσματα.

Ερευνητές μελέτησαν την κινητική της μετατροπής του ημιενυδατωμένου θεικού ασβεστίου στο σχηματισμό γύψου και ετρινγκίτη στο σύστημα $C_3A - C\bar{S}H 11 H_2O$ χρησιμοποιώντας την XRD. Η μετατροπή του ημιενυδατωμένου θεικού ασβεστίου στο γύψο εμφανίστηκε γρήγορα, και ετρινγκίτης που στη συνέχεια διαμορφώθηκε εμφανίστηκε να ελέγχεται από μια διαδικασία διάχυσης. Εσωτερικό πρότυπο πυριτίου χρησιμοποιήθηκε για να ερευνηθεί ο σχηματισμός ετρινγκίτη αντικατασταθέντα από άλας βορίου, και επίσης χρησιμοποιήθηκαν εσωτερικά πρότυπα φθοριδίου ασβεστίου στις μελέτες XRD του σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου και αργιλίου.

Οι λεπτομέρειες στις αναλυτικές διαδικασίες της XRD και η προετοιμασία των καμπυλών βαθμολόγησης, που χρησιμοποιεί το μέταλλευμα αλουμίνας ως εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτική ανάλυση ετρινγκίτη, θωμασίτη, και γύψου δίνονται. Η ανάλυση διάθλασης ακτίνων X δεν είναι χωρίς περιορισμούς. Παρέχονται οι λεπτομέρειες στις ισχυρές γραμμές και τις παρεμβάσεις στην ανάλυση XRD των παστών τσιμέντου. Προσοχή πρέπει επίσης να ληφθεί για να αποφευχθεί η σύγχυση με τις φάσεις AFt όπως το θωμασίτη, οι οποίες έχουν τα d-διαστήματα σχετικά κοντά σε εκείνα του ετρινγκίτη. Επιπλέον, οι περισσότεροι -αντικατασταθέντες από ενώσεις υδροξειδίων- ετρινγκίτες έχουν πολύ παρόμοια, εάν όχι σχεδόν ταυτόσημα, πρότυπα διάθλασης XRD. Άλλες τεχνικές όπως διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) ή η υπέρυθη (FTIR) φασματοσκοπία μετασχηματισμού κατά Φουριέ μπορούν καλύτερα να χρησιμεύσουν για να διαφοροποιηθούν μεταξύ τους.

4. Υπέρυθη Φασματοσκοπία Μετατροπής Fourier

Επίσης ερευνητές εξέτασαν τη θερμική αποσύνθεση του ετρινγκίτη και του αντικατασταθέντα από σίδηρο ετρινγκίτη πέρα από το εύρος θερμοκρασίας από 110° σε 120°C (230° σε 248°F) και με τη βοήθεια των XRD και FTIR σε ένα σφραγισμένο σύστημα σε επαφή με νερό. Και από τις δύο τεχνικές, ο ετρινγκίτης βρέθηκε να υποβάλλεται σε έναν πολύ γρήγορο και ξαφνικό μετασχηματισμό στους 114°C (237°F). Η ανάλυση XRD έδειξε ότι ο ετρινγκίτης αποσυντίθεται σε μια φάση AFm με ένα d-διάστημα 0,95 nm, που αντιστοιχεί σε $C_3A.C\bar{S}.H_{14}$, παρά σε χαμηλότερη θερμοκρασία στη φάση μονοθεϊκού άλατος.

Το περίσσειο θεικό άλας από τον ετρινγκίτη βρέθηκε ως ημιενυδατωμένο θεικό ασβέστιο και Υ-ανυδρίτη. Τα πειράματα FTIR έδειξαν ότι η χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης του ετρινγκίτη 1110 cm^{-1} μετατράπηκε στους 114°C (237°F) σε τρεις νέες ζώνες σε 1135, 1085 και 1005 cm^{-1} . Παρόμοια πειράματα FTIR στον αντικατασταθέντα από σίδηρο ετρινγκίτη εμφάνισαν θερμοκρασία αποσύνθεσης στους 118°C (244°F), η οποία προτείνει ότι η σταθερότητα AFt μόνο ελαφρώς επηρεάστηκε από την αντικατάσταση του αργιλίου από το σίδηρο.

4.1. FTIR του αντικατασταθέντα ετρινγκίτη

Ο συντάκτης του άρθρου χαρακτήρισε διάφορους αντικατασταθέντες ετρινγκίτες, συμπεριλαμβανομένου του ετρινγκίτη αντικατασταθέντα από σίδηρο, χρώμιο, άνθρακα, και θωμασίτη με τις υπέρυθρες ακτίνες μετασχηματισμού κατά Φουριέ (FTIR) που χρησιμοποιούν την τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων θέρμανσης Nujol. Η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι πολύ ευαίσθητη σε μικρές διαφορές

στις δονήσεις OH, και σημαντικές πληροφορίες μπορούν να ληφθούν για τις ομάδες υδροξυλίου, τις στήλες νερού, και τα μόρια καναλιών νερού από τις μετατοπίσεις στις υπέρυθρες συχνότητες ζωνών έκτασης -OH που αποδίδονται στις ομάδες υδροξυλίου που έχουν δεσμό με το H και χωρίς δεσμό υδρογόνου, καθώς επίσης και τις συχνότητες κάμψης -OH για τα είδη υδροξυλίου με δεσμό με H. Η FTIR χρησιμοποιήθηκε επίσης στη μελέτη των αντιδράσεων ανταλλαγής θεικού άλατος και ανθρακικού άλατος με ετρινγκίτες αντικατασταθέντες από βορικό άλας.

4.2. Μελέτη ειδοταυτοποίησης ενώσεων υδροξειδίων

Μια προσεκτική μελέτη της ταυτοποίησης ενώσεων υδροξειδίων στις αντικατασταθείσες φάσεις AFt πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία FTIR στα δείγματα υπό τη μορφή δισκίων βρωμίδιου καλίου. Προτάθηκε ότι εάν οι ενώσεις υδροξειδίων είχαν την αληθινή συμμετρία T_d , θα προκαλούσαν εννέα κανονικές μορφές παλμικών συχνοτήτων, οι οποίες θα μπορούσαν να διαιρεθούν σε τέσσερις βασικές αρχές. Από αυτές τις τέσσερις, μόνο η τριπλά εκφυλισμένη ν_3 (ασύμμετρη έκταση) και ν_4 είναι υπέρυθρα ενεργή. Τα υπέρυθρα φάσματα επιβεβαίωσαν τη συμμετρία T_d και πρότειναν την ύπαρξη ελεύθερων ανιόντων που μόνο πολύ αδύναμα συνδέονται με τα γειτονικά μόριά τους στα κανάλια και τις στήλες. Αντικατασταθέντες ετρινγκίτες που περιείχαν θεικό, βορικό, χρωμικό, και άλας του σεληνίου, καθώς επίσης και μικτοί ετρινγκίτες με θεικό άλας και υδροξείδια χαρακτηρίστηκαν από την FTIR. Σε μερικές περιπτώσεις, μια αδύναμη ζώνη στα 1420 cm^{-1} βρέθηκε που είναι ενδεικτική της ενανθράκωσης και είναι χαρακτηριστική της ν_3 δόνησης του ανθρακικού άλατος. Οι υπέρυθρες δονήσεις που αποδίδονται στα διάφορα υδροξείδια είναι όλες ευδιάκριτα διαφορετικές και, επομένως, χρησιμεύουν ως ένα πολύτιμο εργαλείο στον προσδιορισμό της αντικατάστασης των ενώσεων υδροξειδίου και της μερικής αντικατάστασης στη δομή ετρινγκίτη. Αν και η XRD προσδιορίζει συγκεκριμένα την παρουσία της φάσης AFt, και η XRF ή η ανάλυση πλάσματος (ICP) καθορίζει την παρουσία και την ποσότητα διάφορων βαρέων μετάλλων, μόνο η FTIR επιβεβαιώνει την ταυτοποίηση ενώσεων υδροξειδίων στον ετρινγκίτη.

III.4. Θερμική σταθερότητα του ετρινγκίτη

Η θερμική σταθερότητα του ετρινγκίτη, καθώς επίσης και η χημική σταθερότητά της υπό τους ποικίλους όρους του pH και των αλκαλικών συγκεντρώσεων, έχουν αξιολογηθεί από έναν αριθμό ερευνητών. Πολλές από αυτές τις μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά τα προβλήματα που συνδέονται με την αποδιοργανωτικές επέκταση και την

επιδείνωση του σκυροδέματος που έχει θεραπευτεί στις ανυψωμένες θερμοκρασίες.

Σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη

Αυτή η επεκτατική διαδικασία, περιγραφόμενη ποικιλοτρόπως ως σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη, έχει αναθεωρηθεί λεπτομερώς. Συνοψίζονται οι συνθήκες που οδηγούν στην επεκτατική συμπεριφορά στο τσιμέντο, οι οποίες περιλαμβάνουν την υποβολή τους σε θερμοκρασίες ανωτέρω από 70°C (158°F), που έχουν μια αναλογία μάζας SO₃/Al₂O₃ τουλάχιστον 0,5 έως 0,6 ανυψωμένο αλκαλικό περιεχόμενο, και αποθήκευση μετά από θερμική επεξεργασία που είναι συχνά ή εξ ολοκλήρου στο νερό ή σε αέρα υψηλής υγρασίας.

Η τελευταία συνθήκη μπορεί επίσης να ενισχύσει την ικανότητα αμέσου αντιδράσεως με ατμοσφαιρικό CO₂. Η εξέταση των δειγμάτων του που ωρίμασαν σε ατμό, από την διάθλαση ακτίνων X, έδειξε το 14-χρονο άθικτο τσιμέντο περιείχε ετρινγκίτη και λίγο μονοθεικό άλας. Η κατεστραμμένη παρτίδα του ίδιου δείγματος εμφάνισε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ετρινγκίτη και σημαντική ποσότητα μονανθρακικού AFm, αλλά προφανώς καθόλου μονοθεικό άλας.

Υδροθερμικές Αντιδράσεις

Εξαιτίας των πολλών μορίων ύδατος που ενσωματώνονται στη δομή κρυστάλλου του, η θερμική επεξεργασία του ετρινγκίτη οδηγεί σε μια προοδευτική απώλεια ύδατος. Οι θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις έδειξαν ότι ο ετρινγκίτης ήταν σταθερός μέχρι τους 70.5°C (159°F). Η αφυδάτωση προχώρησε έπειτα γρήγορα μέχρι τους 130.5°C (267°F) όπου δεν πραγματοποιήθηκε καμία περαιτέρω απώλεια βάρους. Οι μελέτες έδειξαν ότι ο ετρινγκίτης που θερμάνθηκε υπό σταθερές συνθήκες ήταν σταθερός στους 65°C (149°F), αλλά μερικώς αποσυντέθηκε στους 93°C (199°F). Σε ένα υγρό περιβάλλον, ο ετρινγκίτης δεν εμφάνισε οποιαδήποτε σημαντική αλλαγή μετά από μια ώρα στους 93°C (199°F). Εντούτοις, όταν εκτέθηκε σε κορεσμένο ατμό στους 149°C (300°F) για μια ώρα, αποσυντέθηκε στο ένυδρο μονοθεικό άλας. Εάν αποστειρώνεται στους 232°C (450°F), ανιχνεύθηκε C₃AH₆ από τη διάθλαση των ακτίνων X, μαζί με λίγο ετρινγκίτη. Οι ερευνητές μελέτησαν τις ισορροπίες φάσης περιγράφοντας τη σταθερότητα του ετρινγκίτη ως λειτουργία της πίεσης. Διαπίστωσαν ότι ο ετρινγκίτης αποσυντέθηκε στους 130° έως 150°C (266° έως 302°F) σε εύρος 100 έως 600 psi (0,69 έως 4,14 MPa) σε απιοντισμένο νερό, που παράγει ένυδρο μονοθεικό άλας ως κύριο προϊόν αποσύνθεσης. Ημιένυδατομένο θειικό ασβέστιο και ο ανυδρίτης του σχηματίστηκαν επίσης. Επιπλέον, σε

ένα διάλυμα NaCl 20%, ο ετρινγκίτης αποσυντέθηκε σε θερμοκρασία πάνω από 40°C (104°F). Ο γύψος και το C₃A·CaCl₂·H₁₀ ήταν τα βασικά προϊόντα που σχηματίστηκαν.

Αλλαγές φάσεων

Σε μια μελέτη, συνήχθη το συμπέρασμα ότι για το συγκεκριμένο τσιμέντο που μελετήθηκε (3% C₃A και 7% CSH₂), όσος ετρινγκίτης υπήρχε στην πάστα μετά από 4 ώρες στους 20°C (68°F) και μια θερμική επεξεργασία 16 ωρών στους 80°C (176°F) καταστράφηκε. Μετά από τη θερμική επεξεργασία, το αργλικό και το θεικό άλας ήταν γενικά παρόντα στο πήκτωμα C-S-H, αλλά κάποιο μονοθεικό ήταν επίσης παρόν, κάποιο ποσό θεικού άλατος βρέθηκε στο διάλυμα πόρων.

Το μονοθεικό άλας ήταν υπό μορφή 10-ένυδρης ουσίας παρά την συνηθισμένη 12-ένυδρη ουσία, προτείνοντας έντονα μια συνθήκη έλλειψης ύδατος. Η πάστα καταχωρήθηκε στη συνέχεια υπό το ύδωρ στους 20°C (68°F), και ο ετρινγκίτης άρχισε να επανακρυσταλλώνεται μέσα σε αρκετές ημέρες ως μικρά κρύσταλλα που διανεμήθηκαν μέσα στο πήκτωμα C-S-H.

Σταθερότητα ετρινγκίτη και pH

Μελέτες κατέδειξαν τη σταθερότητα του ετρινγκίτη σχετικά με τη διαλυτότητά του στο καθαρό νερό πέρα από μια σειρά θερμοκρασιών μεταξύ 30° και 100°C (86° και 212°F). Ο ετρινγκίτης βρέθηκε να είναι σταθερός μέχρι τους 60°C (140°F) στο προκύπτον διάλυμα με pH 11.2. Η διαλυτότητά του αυξήθηκε με αυξήσεις στη θερμοκρασία και μετατράπηκε σε μονοθεικό μετά από μια ώρα βρασμού. Η περαιτέρω θέρμανση σε αυτήν την θερμοκρασία οδήγησε στην αποσύνθεση του σε γύψο μετά από 14 ημέρες και συσχετίστηκε με μια αργή μείωση του pH σε 9 και μια ταυτόχρονη μείωση στη συγκέντρωση αργιλίου λόγω του πιθανού σχηματισμού του ως άμορφο πήκτωμα. Επίσης, υπό κανονικές συνθήκες η σταθερότητα του ετρινγκίτη δεν επηρεάζεται στους 30°C από αραιό διάλυμα NaOH 0.08M. Εντούτοις, στους 60°C (140°F) στο διάλυμα NaOH, η αποσύνθεση ετρινγκίτη στο ένυδρο μονοθεικό άλας αρχίζει να πραγματοποιείται. Μελετήθηκε η διαλυτότητα του ετρινγκίτη στο νερό πέρα από ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και ανεφέρθηκε ότι στους 40°C (104°F) και πάνω από την ισορροπία δεν εμφανίστηκε να επιτυγχάνεται ακόμα και μετά από 21 ή 49 ημέρες ανάδευσης.

Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του C₃A με το γύψο στις θερμοκρασίες μεταξύ 25° και 80°C (77° και 176°F), ο σχηματισμός ετρινγκίτη καθυστέρησε όταν διενεργήθηκε η υδάτωση σε διαλύματα KOH μέχρι 2M, και το προϊόν αντίδρασης ήταν ετρινγκίτης. Η

παρουσία KOH διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση του σχηματισμού ετρινγκίτη στο τσιμέντο (που περιέχει C₃S) στο βαθμό που τα διαθέσιμα είδη αργιλικών αλάτων και θεικού άλατος εισάγονται στο C-S-H που σχηματίζεται στη συνέχεια. Σε μια άλλη μελέτη σταθερότητας του ετρινγκίτη, υπό συνθήκες μη ισορροπίας, το όριο για την εξαφάνιση του ετρινγκίτη είναι pH = 10,7 και για το μονοθεϊκό άλας, pH = 11.6. Επομένως, στις τιμές pH κάτω από 10,0, μόνο ο γύψος και το θεικό αργίλιο ήταν οι σταθερές φάσεις.

Σταθερότητα ετρινγκίτη και αλκαλικά υδροξειδία

Κάποιοι ερευνητές μελέτησαν τη θερμική επεξεργασία των παστών και των κονιαμάτων τσιμέντου Πόρτλαντ σε εύρος θερμοκρασίας μεταξύ 50° και 80°C (122° και 176°F) και την προκύπτουσα θερμική αποσύνθεση του ετρινγκίτη που σχηματίστηκε στα αρχικά στάδια ενυδάτωσης. Αυτό συνδέεται με μια δραστική αύξηση σε θεικό άλας και τη μείωση στη συγκέντρωση ιόντων υδροξειδίου στα διαλύματα πόρων που συμπίεζονται από τα δείγματα μετά από διάφορες χρονικές περιόδους. Διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του ετρινγκίτη, όπως καθορίζεται από την DTA και τις αναλύσεις των διαλυμάτων των πόρων, γίνεται χαμηλότερη καθώς το αλκάλιο και η αναλογία SO₃/Al₂O₃ αυξάνεται. Μετά από επεξεργασία ανυψωμένης θερμοκρασίας, ο ετρινγκίτης σχηματίζεται πάλι σε θερμοκρασία δωματίου μετά από μια χρονική περίοδο όπως καθορίζεται από την ανάλυση DTA και XRD. Θεωρείται ότι στις θερμοκρασίες μεταξύ 50° και 80°C (122° και 176°F), ο ετρινγκίτης που διαμορφώνεται από τις πρόωρες αντιδράσεις ενυδάτωσης αποσυντίθεται παρουσία αλκαλικών υδροξειδίων με συνέπεια το σχηματισμό ένυδρου μονοθεϊκού άλατος, αλκαλικών θεικών αλάτων, και υδροξειδίου ασβεστίου. Μετά από αποθήκευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ή 3 μήνες, όλα τα δείγματα εξέθεσαν την κορυφή ετρινγκίτη πάλι από την DTA, υποδεικνύοντας το σχηματισμό δευτεροβάθμιου ετρινγκίτη. Οι αναλύσεις διαλυμάτων πόρων εμφάνισαν μια ταυτόχρονη μείωση στη συγκέντρωση θεικού άλατος και αύξηση στη συγκέντρωση υδροξειδίου. Αυτές οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε σφραγισμένα μπουκάλια για να αποφύγουν την έκθεση στο διοξείδιο του άνθρακα.

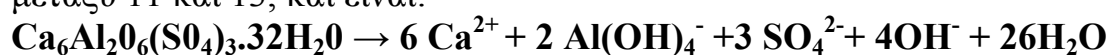
Μηχανισμός Θερμικής Αποσύνθεσης

Σε άλλη εργασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε κονιάματα που υποβλήθηκαν σε θερμή-επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 100°C (212°F). Μετά από τη θέρμανση, τα κονιάματα καταχωρήθηκαν σε νερό στους 20°C (68°F). Διαπιστώθηκε ότι θερμοκρασίες πάνω ή ίσες με

75°C (167°F) οδήγησαν σε μια επέκταση συνδεδεμένη με μια διάσπαση δύναμης. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο αρχικά διαμορφωμένος ετρινγκίτης αντιδρά με το ελεύθερο αργιλικό άλας για να διαμορφώσει τις φάσεις AFm. Συγχρόνως, τα ιόντα θειικού άλατος και αργιλικών αλάτων γίνονται όλο και περισσότερο συνδεδεμένα στο πήκτωμα C-S-H και, επομένως, η παρατηρηθείσα αποσύνθεση ετρινγκίτη κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας στους 90°C (194°F) δεν προκαλείται από τη θερμική αστάθεια. Με αποθήκευση χαμηλότερης θερμοκρασίας, όταν το αυξανόμενο περιεχόμενο SO₃ υπερβεί τη χωρητικότητα του πήκτωματος, ο περαιτέρω σχηματισμός ετρινγκίτη αρχίζει πάλι. Η αντίδραση επέκτασης που συνδέεται με τα αυξανόμενα ποσά ετρινγκίτη αρχίζει στα δείγματα άμεσα μετά από τη θερμική επεξεργασία. Η καταστροφή ετρινγκίτη στους 100°C (212°F) δεν εμφανίστηκε να έχει τα καταστρεπτικά αποτελέσματα στη συμπιεστική δύναμη ή σταθερότητα όγκου σε οποιοδήποτε από τα μίγματα τσιμέντου (3% C₃A) που μελετήθηκαν, τα οποία περιείχαν επίσης 30% ιπτάμενης τέφρας κλάσης C, ιπτάμενης τέφρας κλάσης F, κοκκοποιημένης σκωρίας υψικαμίνων, φυσικής ποζολάνης, και καπνού πυριτίου.[22]

III.5. Προϊόν σταθερότητας του ετρινγκίτη

Η σταθερότητα του ετρινγκίτη οφείλεται σε μεγάλο μέρος στην εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητά του στο σύστημα ενυδάτωσης του τσιμέντου Πόρτλαντ. Η διαλυτότητα εκφράζεται καλύτερα από την άποψη του προϊόντος διαλυτότητας, K_{sp} , το οποίο υπολογίζεται από τις αναλύσεις των μεμονωμένων διαλυμένων ειδών. Η διάλυση του ετρινγκίτη υποτίθεται ότι είναι σύμφωνη στο συνηθισμένο εύρος pH μεταξύ 11 και 13, και είναι:



Το προϊόν διαλυτότητας ορίζεται όπως φαίνεται παρακάτω:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^6 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{OH}^-]^4$$

Οι τιμές προϊόντων διαλυτότητας υπολογίζονται έτσι από τις ιοντικές συγκεντρώσεις ή πιο κατάλληλα από τις δραστηριότητες κάθε διαλυμένου συστατικού σε ένα διάλυμα σε ισορροπία με στερεό ετρινγκίτη. Οι συγκεντρώσεις συσχετίζονται με τις δραστηριότητες μέσω της εξίσωσης:

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i$$

όπου το a_i δείχνει την ενεργότητα, το C_i δείχνει τη συγκέντρωση, και γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας. Οι συντελεστές ενεργότητας μπορούν να υπολογιστούν με διαφορετικές μεθόδους συμπεριλαμβανομένης της εκτεταμένης εξίσωσης Debye - Heckel, της εξίσωσης Davies, και της

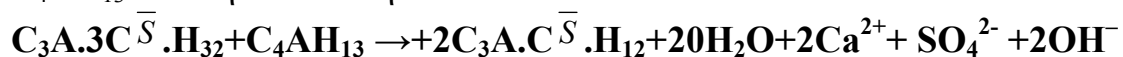
προσέγγισης συγκεκριμένης ιονικής αλληλεπίδρασης. Κατά συνέπεια οι υπολογισμένες τιμές του K_{sp} μπορούν να διαφέρουν κάπως, όχι μόνο λόγω των διαφορών στα αναλυτικά στοιχεία αλλά και από τις διαφορές στην πραγματική μέθοδο υπολογισμού.

Διαλυτότητες Aft και AFm

Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει τις σχέσεις διαλυτότητας των φάσεων ένυδρου τσιμέντου, συμπεριλαμβανομένου του ετρινγκίτη. Ο ετρινγκίτης δεν εκθέτει ένα σταθερό προϊόν διαλυτότητας επειδή όταν υπολογίστηκε από τα στοιχεία άλλων χρησιμοποιώντας διορθώσεις για τους σύνθετους συντελεστές ιοντικού σχηματισμού και ενεργότητας, οι τιμές K_{sp} ποίκιλαν από 10^{-35} έως 10^{-15} . Αυτό θεωρεί ότι γίνεται εξαιτίας μιας μη γραμμικής σχέσης μεταξύ του ιοντικού προϊόντος αντίδρασης, της K_E , και του προϊόντος των αντιδράσεων υδροξειδίου και θεικού άλατος.

Θερμοδυναμικές Εκτιμήσεις

Η διαλυτότητα ετρινγκίτη καθορίστηκε υπό συνθήκες ισορροπίας προκειμένου να εξεταστούν τα στοιχεία διαλυτότητας που χρησιμοποιήθηκαν σε θερμοδυναμικά μοντέλα πρόληψης. Στα τσιμέντα με υψηλό C_3A , ο σχηματισμός ετρινγκίτη καταναλώνει όλες τις πηγές θεικού άλατος και έπειτα μετατρέπεται στο μονοθειαργλικό άλας. Το C_3AH_6 , είναι το σταθερό ένυδρο αργλικό ασβέστιο σε μια ώριμη πάστα, το C_4AH_{13} σχηματίζεται ως ένυδρο πάνω στην αρχική ενυδάτωση. Η μετατροπή ετρινγκίτη στο μονοθειικό άλας από την αντίδραση με το C_4AH_{13} είναι η ακόλουθη:



Αυτό προτείνει την αντικατάσταση του OH^- με το SO_4^{2-} στον ετρινγκίτη με υψηλές τιμές pH, που παράγουν έναν προτεινόμενο μηχανισμό αντίδρασης:



Στο στάδιο αυτής της εργασίας, το προϊόν διαλυτότητας του ετρινγκίτη στους $25^\circ C$ υπολογίστηκε για ετρινγκίτη που προετοιμάστηκε από υπερκορεσμένα και μη κορεσμένα διαλύματα με εύρος pH μεταξύ 10,4 και 13.7. Χρησιμοποιώντας τους συντελεστές ενεργότητας που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την προσέγγιση συγκεκριμένης ιονικής αλληλεπίδρασης, το μέσο προϊόν διαλυτότητας για τη διάλυση ετρινγκίτη ήταν $1,23 \times 10^{-45}$.

(π.χ., $\log K_{sp} = -44.91 \pm 1.06$).

Θερμοδυναμικές μελέτες και μελέτες ισορροπίας φάσεων

Οι διάφορες άλλες θερμοδυναμικές και μελέτες ισορροπιών φάσης έχουν γίνει όσον αφορά το σχηματισμό ετρινγκίτη και τη σταθερότητά του. Οι ερευνητές καθόρισαν τη θερμότητα σχηματισμού ετρινγκίτη και είχαν τιμές -46.11 kcal/mole για μια ένυδρη ουσία που περιέχει 31 H_2O και -48.62 kcal/mole για μια ένυδρη ουσία με 32 H_2O . Αυτές οι τιμές υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις θερμότητες διαλύματος ετρινγκίτη, C_3AH_6 , και του C_3H_2 σε HCl 2N . Μελέτησαν τις σχέσεις φάσης του συστήματος $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Οι συνθέσεις των διαλυμάτων στα τέσσερα αμετάβλητα σημεία που καθορίζουν την επιφάνεια ισορροπίας του ετρινγκίτη υπολογίστηκαν στους 25°C (77°F) με και χωρίς ιόντα νατρίου. Διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν δύο περιοχές αστάθειας AFt σχετικά με τις συγκεντρώσεις θεικού άλατος, οι οποίες μετατοπίζονται στις υψηλότερες τιμές με την αυξανόμενη ιοντική συγκέντρωση νατρίου.

Αποτελέσματα κινητικής του υδροξειδίου ασβεστίου

Καθορίστηκε η κινητική της πρόωρης ενυδάτωσης του C_3A στα διαλύματα που περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις ασβεστίου, θεικού άλατος, και ιόντων υδροξυλίου. Παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά λήψης ασβεστίου και θεικού άλατος μειώθηκαν με την αυξανόμενη συγκέντρωση υδροξειδίου ασβεστίου. Ο πρόσθετος πειραματισμός με τα διαλύματα CaSO_4 που περιείχαν επίσης NaOH καθόρισε ότι η κινητική του σχηματισμού του ετρινγκίτη εξαρτάται έντονα από την ιοντική συγκέντρωση υδροξυλίου. Οι παραλλαγές στη σύνθεση του διαλύματος δείχνουν ότι τα ιόντα ασβεστίου και θεικού άλατος δεν καταναλώνονται σε στοιχειομετρικές αναλογίες. Αυτό ερμηνεύεται δείχνοντας ότι ο σχηματισμός του ετρινγκίτη συνοδεύεται επίσης από το σχηματισμό C_4AH .

Η κινητική ενυδάτωσης του C_3A και του CA παρουσία γύψου και υδροξειδίου ασβεστίου μελετήθηκαν επίσης, χρησιμοποιώντας διαφορική θερμιδομετρία και ανάλυση διάθλασης ακτίνων X. Διαπιστώθηκε ότι αύξηση σε ιόντα θεικού άλατος επιταχύνουν τη διαδικασία ενυδάτωσης και αύξηση σε ιόντα ασβεστίου καθυστερούν τη διαδικασία. Η παρουσία του Ca(OH)_2 οδηγεί σε μια αύξηση του pH και, επομένως, μια σημαντική καθυστέρηση της ενυδάτωσης του αργλικού άλατος. Αυτό φαίνεται να οφείλεται στις μειώσεις του ποσοστού διάλυσης των φάσεων που περιέχουν αργίλιο καθώς οι τιμές pH του διαλύματος αυξάνονται. Η ανάλυση XRD έδειξε ότι η ένταση των κορυφών του ετρινγκίτη είναι ανάλογη προς το περιεχόμενο των ιόντων αργλικού άλατος στο σύστημα και τη συνολική θερμότητα, Q, όπως καθορίζεται από τη θερμιδομετρία.

Δεν είναι ξεκάθαρο ακόμη εάν ο σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη από την ενανθράκωση είναι μόνο θεωρητικού ενδιαφέροντος

ή επηρεάζει επίσης και την αντοχή του σκυροδέματος στην πράξη, επειδή μόνο περιορισμένες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για τις ένυδρες ουσίες στα σκυροδέματα και κονιάματα. Στην πορεία των τελευταίων χρόνων έχουν εξεταστεί πολλά τσιμέντα Portland και σκυροδέματα του εμπορίου. Καθώς δεν ήταν δυνατό να βρεθεί είτε τσιμέντο με λιγότερο από 0.5% CO₂ ή να αναγνωριστεί μονοθεϊκό άλας με βεβαιότητα σε κανονικό τσιμέντο ή κονίαμα, θεωρείται ότι το μονοθεϊκό άλας γενικά δεν υπάρχει εκτός αν το υλικό θερμαίνεται με ατμό σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 80°C, την οριακή θερμοκρασία για την σταθερότητα του ετρινγκίτη [15].

Ωστόσο, συνιστάται ότι ένα τσιμέντο Portland θα πρέπει να περιέχει αντιδρών ανθρακικό ασβέστιο για να αποφευχθεί ο σχηματισμός του μονοθεϊκού άλατος και ο επακόλουθος σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη ως το πρώτο βήμα της ενανθράκωσης.[22]

III.6. Ασβεστόλιθος και φάσεις AFm

A. Επίδραση ασβεστόλιθου

Όσο αφορά στον ελεύθερο ασβεστόλιθο, υψηλή συγκέντρωση CaO στην υγρή φάση της πάστας φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο το ρυθμό σχηματισμού του ετρινγκίτη, παρά το μέγεθος των κρυστάλλων. Για όλες τις διαφορετικές διογκώσεις που εμφανίζονται, οι κρύσταλλοι έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος. Η διόγκωση της ένωσης C₄A₃ \bar{S} καθοδηγείται από τον τύπο του σχηματιζόμενου ετρινγκίτη και όχι από την ποσότητα αυτού. Ο ετρινγκίτης κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστόλιθου προκαλεί διόγκωση σε αντίθεση με τις περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων οπότε και δεν έχουμε το φαινόμενο αυτό. Συμπερασματικά καταλήγουμε στα εξής :

- Το μέγεθος των κρυστάλλων του ετρινγκίτη και η παρουσία ασβεστόλιθου επηρεάζει την διόγκωση
- Με την παρουσία **ασβεστόλιθου, νερού και θεικών**, ο ετρινγκίτης δημιουργείται με την μορφή μικρών κρυστάλλων και συμβάλλει στην διόγκωση

B. Αντιδράσεις με τις φάσεις του AFm

Παρόλο που ο σχηματισμός ετρινγκίτη και η διόγκωση σχετίζονται με την ενυδάτωση διαφόρων άνυδρων ασβεσταργλικών και θειαργλικών ενώσεων με νερό και γύψο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ετρινγκίτης μπορεί να εμφανιστεί και λόγω της αντίδρασης θεικού

ασβεστίου με ένυδρες ασβεσταργλικές ενώσεις (AFm). Παρόλο που όπως προαναφέρθηκε, η συγκέντρωση του CaO και το pH έχουν επίδραση στο σχηματισμό ετρινγκίτη και στη μορφολογία του, ο τύπος και η διαλυτότητα του θεικού ασβεστίου επίσης επηρεάζει τη φύση των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Γ. Επίδραση ανυδρίτη και γύψου

Μελετώντας την ενυδάτωση του $C_4A_3\bar{S}$ για τσιμέντο Portland με την προσθήκη είτε γύψου, είτε ανυδρίτη, τα μίγματα με τη γύψο εμφανίζουν μεγαλύτερο χρόνο πήξης. Από την άλλη, μίγματα με ανυδρίτη έχουν σύντομο χρόνο πήξης που σχετίζεται και με ανάπτυξη αντοχών. Η μικρότερη διαλυτότητα του ανυδρίτη, ευνοεί τον πρωτογενή σχηματισμό μονοθειαργλικής ένωσης η οποία επιτρέπει στο $C_4A_3\bar{S}$ να αντιδράσει γρηγορότερα και πλήρως. Έτσι, η πρόωρη δημιουργία ετρινγκίτη στην επιφάνεια των κόκκων εμποδίζεται και μια γρήγορη ανάπτυξη αντοχών και πήξη επιτυγχάνεται μέσα σε τέσσερις ώρες. Η διαλυτότητα του ανυδρίτη είναι ζωτικής σημασίας για το σχηματισμό του ετρινγκίτη όσο και για την ανάπτυξη της μικροδομής και άλλων ιδιοτήτων του σκληρυνόμενου τσιμέντου. Ο ρυθμός εμφάνισης του ετρινγκίτη είναι ανάλογος της ειδικής επιφάνειας του προστιθέμενου ανυδρίτη. Έτσι, το μέγεθος των μορίων του ανυδρίτη, έχει σημαντική επίδραση πάνω στην κινητική και στην ιζηματοποίηση τις πρώτες στιγμές. Ωστόσο, η ύπαρξη μεγάλης επιφάνειας C_2S οδηγεί στην επιβράδυνση των αντιδράσεων εξαιτίας της αύξησης του pH της υγρής φάσης και τον επακόλουθο γρήγορο σχηματισμό ενός στρώματος εμποδίου κοντά στην επιφάνεια της θειαργλικής φάσης.

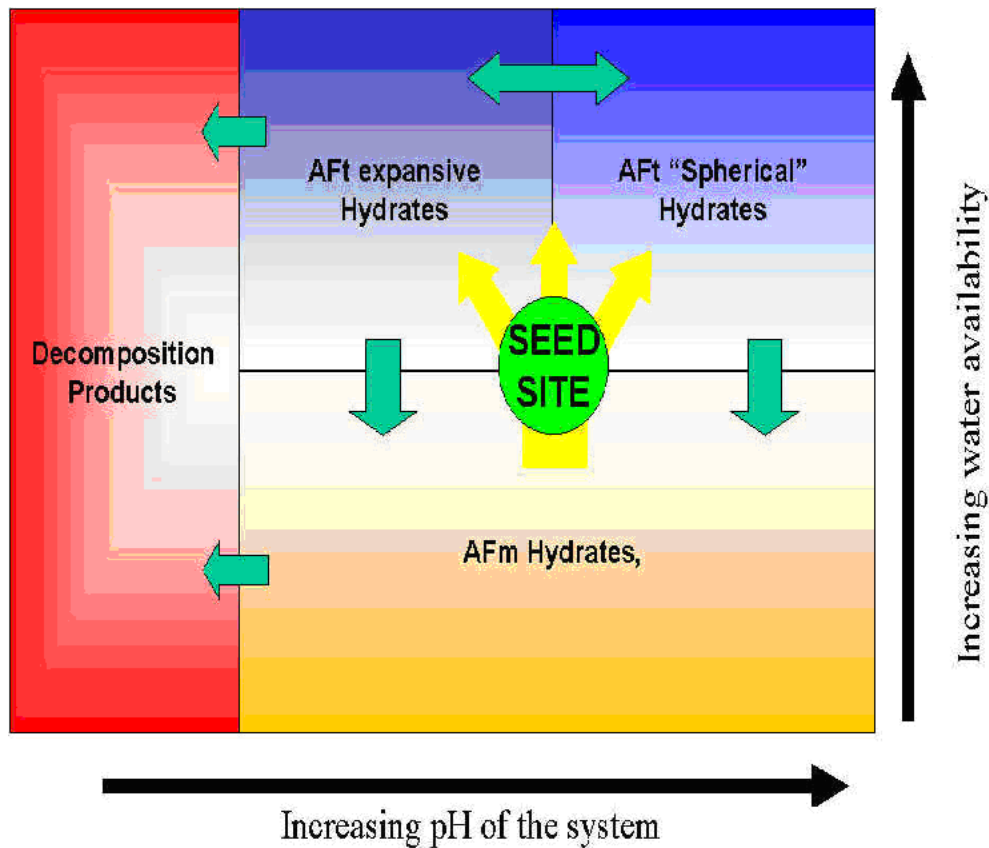
Παρουσία των παραπάνω ο ρυθμός ενυδάτωσης του C_3A δεν αλλάζει σημαντικά. Εν τούτοις παρατηρείται μια μικρή διαφορά όσο αφορά στο σχηματισμό ετρινγκίτη. Αυτή η ένωση εμφανίζεται πιο αργά με ανυδρίτη, ενώ πιο γρήγορα και με την ίδια ταχύτητα για γύψο και ημιυδρίτη. Ο μικρότερος χρόνος πήξης και οι αυξημένες απαιτήσεις σε νερό για τα τσιμέντα με ανυδρίτη, οφείλονται πιθανά στη μετατροπή του C_3A σε αργλικό ασβέστιο και ετρινγκίτη.

4. Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τις διαστατικές μεταβολές μέσα στα ρευστοκονιάματα, που συνδέονται με την αλληλομετατροπή των συστατικών AFt και AFm

Τα ρευστοκονιάματα βασισμένα στα θειοαργιλικά τσιμέντα, το τσιμέντο Portland και τον ανυδρίτη, παρουσιάζουν ιδιαίτερη ορυκτολογική ποικιλία στα προϊόντα ενυδάτωσης ανάλογα με την αναλογία νερού και πούδρας. Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι ρευστοκονιάματα αναλογίας νερό:τσιμέντο 0.25 και μεγάλης περιεκτικότητας σε θειοαργιλικά τσιμέντα, υποβάλλονται σε συρρίκνωση με την πάροδο του χρόνου παρά την προσδοκώμενη διόγκωση. Ακόμη, παρατηρούμε ρευστοκονιάματα υψηλής περιεκτικότητας σε Portland τσιμέντο και ανυδρίτη αλλά λίγο θειοαργιλικά τσιμέντα να διογκώνονται. Μια τέτοια συμπεριφορά οφείλεται σε μηχανισμούς αλληλομετατροπής των AFt και AFm.

Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι ένα μίγμα υδραυλικού τσιμέντου μπορεί να παρουσιάσει ένα φάσμα διαστατικής δραστηριότητας και ορυκτές συνθέσεις όταν αποθηκεύεται υπό διαφορετικά pH, σε ξηρές ή υγρές συνθήκες. Προτείνεται, ότι κάτω από αεροστεγείς συνθήκες, τα κονιάματα μπορούν ακόμα να καταδείξουν αλλαγές όσο αφορά στις διαστάσεις τους και τα ορυκτά τους. Αρχικά όταν το κονίαμα αναμιγνύεται υπάρχει αφθονία νερού και ελάχιστα άλλα συστατικά μέσα στο διάλυμα. Η συγκέντρωση των άλλων στοιχείων αυξάνεται κατά τη διάλυση της φάσης της σκόνης. Έχει αποδειχθεί ότι η συγκέντρωση των στοιχείων στο διάλυμα που απαιτείται για να διαμορφωθεί ο ετρινγκίτης είναι σχετικά μικρή και αναφέρεται ότι ο ετρινγκίτης σχηματίζεται πολύ νωρίς κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης. Στα κονιάματα που έχουν ή παράγουν ένα υψηλό pH ο σχηματισμός του, δεν εμποδίζεται απλά εμφανίζεται με διαφορετική μορφή. Ο ετρινγκίτης με υψηλό pH αναφέρεται ως σφαιρικός. Σε ένα σχετικά χαμηλό pH, δεν είναι δυνατό για το μίγμα να σχηματίσει κανονικό AFt και φυσική ενυδάτωση και σκλήρυνση δεν παρατηρούνται. Κατ' αυτό τον τρόπο μπορούμε να πούμε ότι η φάση του AFt διαμορφώνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με την τιμή του pH του συστήματος (Σχήμα 6).

Μόλις διαμορφωθεί ο ετρινγκίτης, αναφέρεται ότι η κατεύθυνση του μηχανισμού ενυδάτωσης θα ελέγχεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη διαθεσιμότητα του νερού. Ο ετρινγκίτης έχει μεγάλες απαιτήσεις σε νερό και μην έχοντας διαθέσιμο νερό για ανακρυστάλλωση από το διάλυμα στους πόρους, σχηματίζεται ο τύπος AFm.

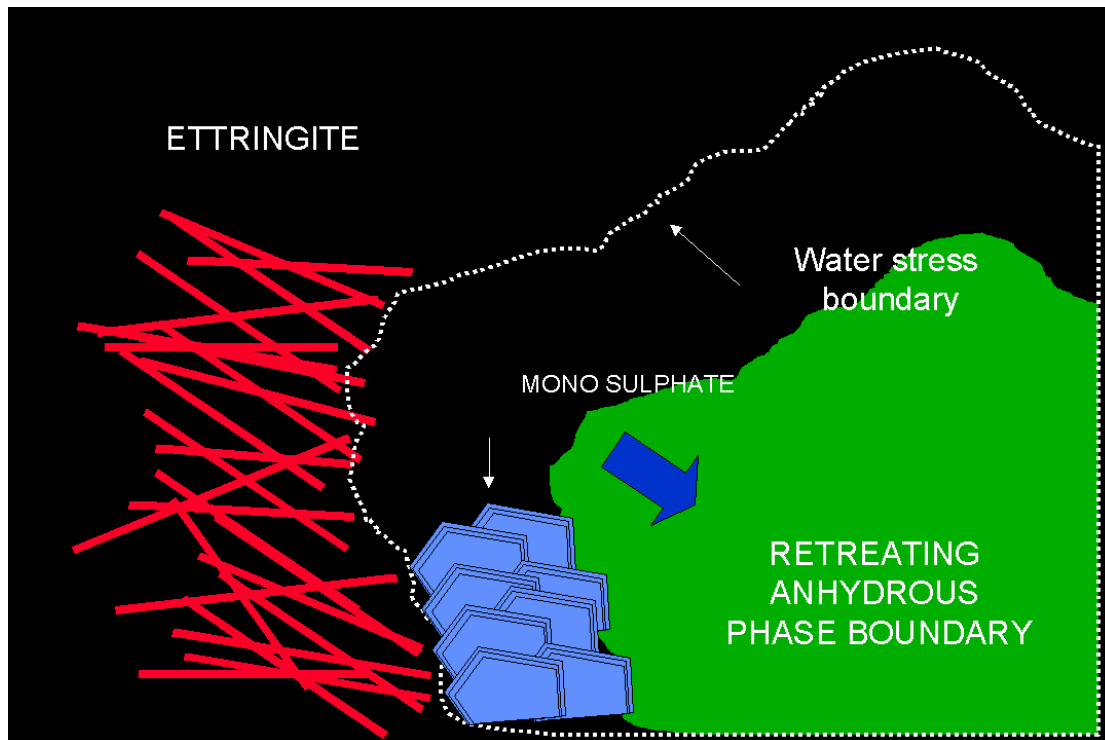


Σχήμα 6. Ορυκτολογικές αλλαγές ανάλογα με το pH και τη διαθεσιμότητα του νερού

Ο ετρινγκίτης που διαμορφώνεται αρχικά, ανακρυσταλλώνεται στη συνέχεια, απελευθερώνοντας και απορροφώντας νερό. Εάν υπάρχει συνεχώς διαθέσιμο νερό, ο ετρινγκίτης συνεχίζει να σχηματίζεται. Εντούτοις, η διαθεσιμότητα νερού μέσα σε ένα κονίαμα είναι καθορισμένη και όταν αρχίζει να μειώνεται, τότε αναπτύσσεται πίεση στο νερό. Αυτή η πίεση είναι που οδηγεί στο σχηματισμό του AFm. Αναφέρεται λοιπόν, ότι αυτός είναι ο βασικός μηχανισμός που συμβάλλει στην αλλαγή των διαστάσεων που παρατηρούνται στα κονιάματα με μια σταθερή περιεκτικότητα σε νερό.

Η διαδικασία μπορεί να απεικονιστεί απλά ως αρχικές ένυδρες ουσίες (AFt) που καθορίζουν και τις αρχικές διαστάσεις του κονιάματος. Με ενυδάτωση στη συνέχεια, οι φάσεις AFt ανακρυσταλλώνονται, απελευθερώνοντας το διαθέσιμο νερό τους στο διάλυμα. Όταν το ποσοστό απελευθέρωσης του νερού είναι χαμηλότερο από το ποσοστό του νερού που καταναλώνεται από τη συνεχή ενυδάτωση του μίγματος, η πίεση του νερού εμφανίζεται. Η συνεχής ενυδάτωση μειώνει ακόμη περισσότερο το διαθέσιμο νερό, αναγκάζοντας τον ετρινγκίτη να αποτύχει στην προσπάθεια ανακρυστάλλωσής του, οδηγώντας στο σχηματισμό του AFm (Σχήμα.7). Καθώς οι φάσεις AFm έχουν

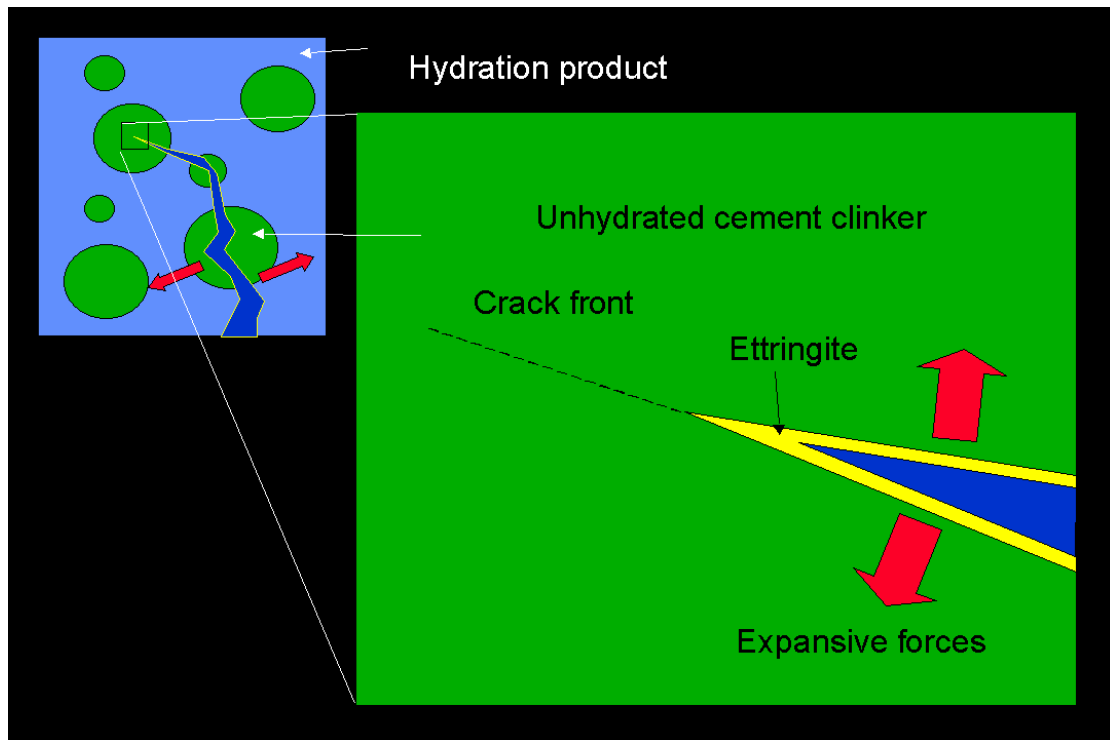
μεγαλύτερη πυκνότητα, παρατηρείται μια μείωση στον όγκο του κονιάματος σε σχέση με την περίπτωση των AFt.



Σχήμα 7. Μετατροπές AFt-AFm με την πίεση του νερού

Οι συνέπειες αυτής της αλλαγής στην κρυσταλλογραφία σε πολύ χαμηλή αναλογία νερού : τσιμέντου στα κονιάματα, μπορούν να είναι ενδεχομένως καταστροφικές. Σε αυτήν την περίπτωση ο αρχικός του ο όγκος υπαγορεύεται από τις φάσεις AFt. Κατά τη διάρκεια της μετατροπής AFt σε AFm, το μίγμα συνεχίζει να χρησιμοποιεί το διαθέσιμο νερό, γεγονός που ακολουθείται από την σύλληψη της υδάτωσης και των υπόλοιπων ανυδρών περιοχών. Αυτά τα κονιάματα συνεχίζουν έπειτα να υποβάλλονται σε συρρίκνωση, καθώς καταναλώνεται ο ετρινγκίτης, διαμορφώνοντας τις ρωγμές. Η είσοδος νερού από τα τριχοειδή στο μίγμα, θα επιτρέψει στο άφθονο νερό να έρθει σε επαφή με τους ανυδρους κόκκους τσιμέντου. Το προϊόν της ενυδάτωσης διαμορφώνεται και κατευθύνεται στη φάση χαμηλής πυκνότητας AFt, προκαλώντας πιέσεις και ρωγμές (Σχήμα 8).

Το άνοιγμα αυτών των ρωγμών εκθέτει κι άλλες ανυδρες περιοχές και οδηγεί στον προοδευτικό σχηματισμό νέων ρωγμών. Τελικά στη μακροσκοπική κλίμακα το κονίαμα μπορεί να δούμε ότι έχει υποστεί σημαντική καταστροφή λόγω διόγκωσης.



Σχήμα 8. *Επεκτατικό disintegration του μερικώς ενυδατωμένου κονιάματος*

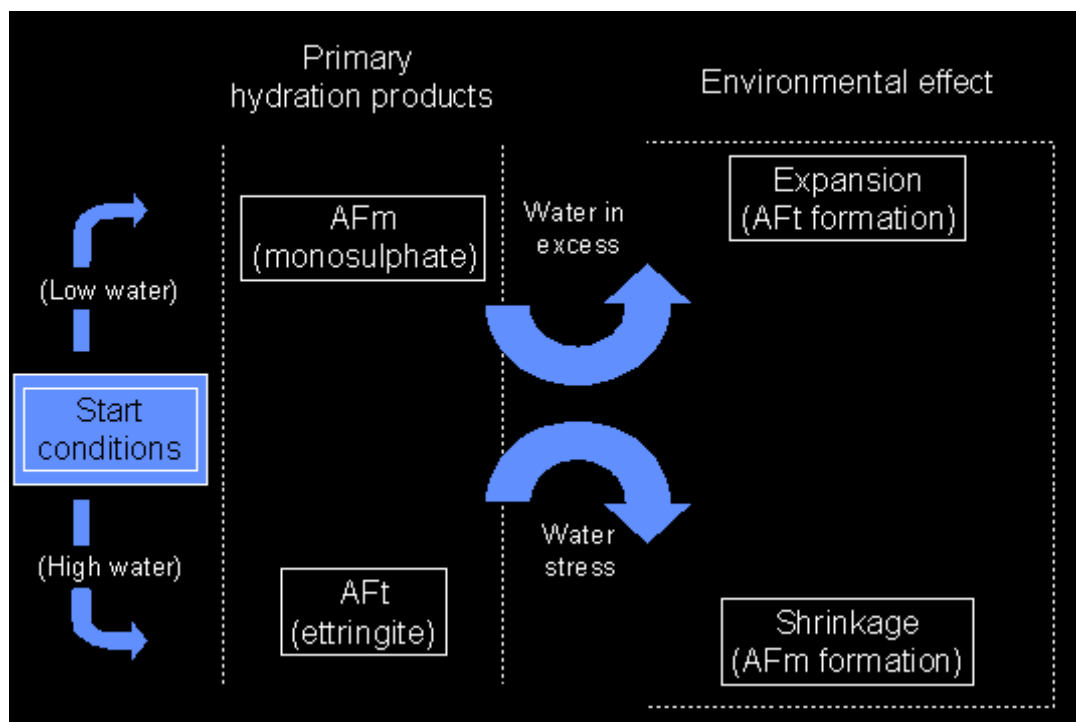
Μια επιπλοκή εμφανίζεται στην περίπτωση που δεν διαμορφώνεται ετρινγκίτης. Το φαινόμενο έχει ερευνηθεί και βρέθηκε, ότι ο ετρινγκίτης χρειάζεται έναν μηχανισμό κρυστάλλωσης από πυρήνα για να ξεκινήσει ο σχηματισμός των κρυστάλλων.

Διατηρώντας σταθερή τη σύνθεση του μίγματος, αλλά διαφοροποιώντας την διαθεσιμότητα του νερού, φαίνεται θεωρητικά να μην αλλάζει τη διαθεσιμότητα αυτή κατά τη διάρκεια των πρώτων λεπτών της ενυδάτωσης, αλλά αυτό γίνεται από τη στιγμή που η κυρίως μάζα των ένυδρων προϊόντων σχηματίζεται, οπότε και έχει επιπτώσεις στις ένυδρες αυτές ουσίες.

Συμπερασματικά, οι αλλαγές στις διαστάσεις του μίγματος κατά τη διάρκεια της αρχικής και πρόωρης ενυδάτωσης, οφείλονται και ελέγχονται από το διαθέσιμο νερό. Στην ανάμιξη, υπάρχει μεγάλη ποσότητα νερού οπότε και ο ετρινγκίτης μπορεί να σχηματιστεί. Ο περιορισμός του διαθέσιμου νερού ασκεί στη συνέχεια σημαντική επίδραση στο ποια από τις ένυδρες ουσίες AFt ή AFm παράγεται (**Σχήμα 9**).

Το στάδιο κατά το οποίο η φάση AFt μετατρέπεται στη φάση AFm έχει μια ιδιαίτερη επίδραση στο αρχική σταθερότητα των διαστάσεων του μίγματος. Ο σχηματισμός των ρωγμών και η είσοδος του νερού από το περιβάλλον έχει μεγαλύτερη επίδραση στην τελική διαστατική σταθερότητα καθώς το ράγισμα εμφανίζεται μετά από ένα σημείο όπου η

"αυτο-θεραπεία" μπορεί να αντιμετωπίσει τη συνεχή παραγωγή πίεσης μέσα στο κονίαμα.



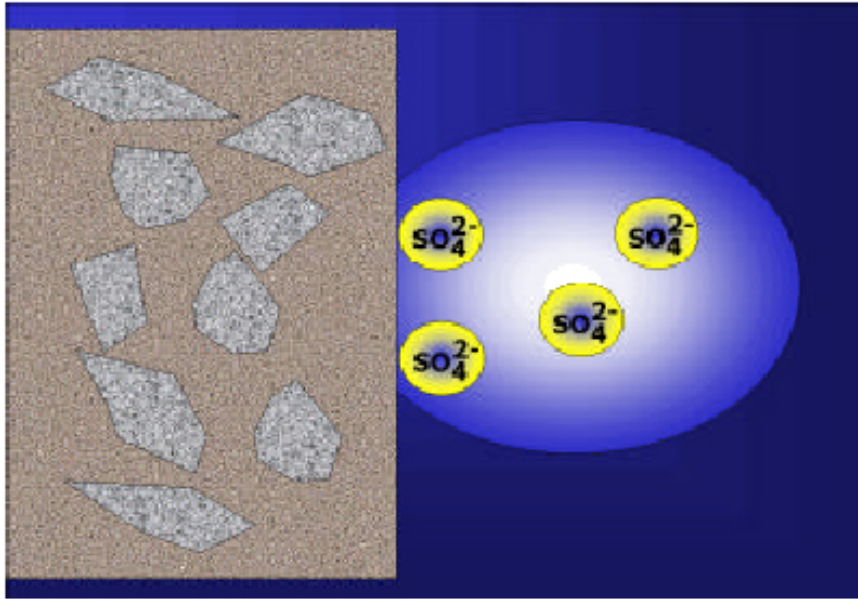
Σχήμα 9. Μεγάλες ορυκτολογικές αλλαγές ανάλογα με την πίεση του νερού

III.7. Επίδραση θεικών ιόντων στο σχηματισμό ετρινγκίτη

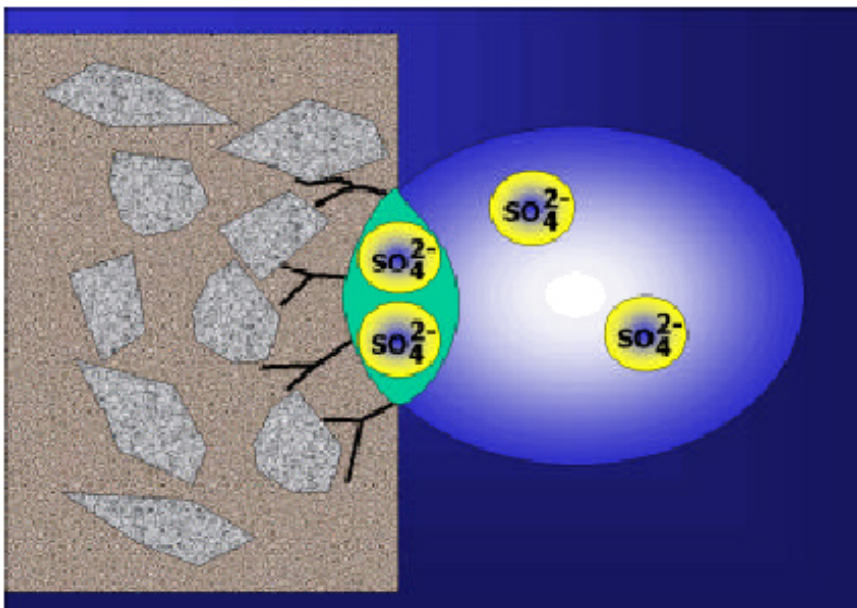
Το νερό είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία καθώς αποτελεί έναν ιδανικό διαλύτη για τα ανόργανα άλατα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε άλλα, ενδεχομένως πιο επικίνδυνα, φαινόμενα τα οποία μπορούν να καταστρέψουν το σκυρόδεμα. Το πρόβλημα προκαλείται από την ικανότητα του νερού να προσλαμβάνει άλατα από μια απομακρυσμένη πηγή και να τα διαλύει.

Τα νερά των υπονόμων είναι πλούσιες πηγές θεικών αλάτων. Τα άλατα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των προϊόντων ενυδάτωσης που σχηματίζονται.

Τα συγκεκριμένα προϊόντα ενυδάτωσης μπορούν να σχηματιστούν ταχύτατα, ορισμένες φορές μέσα σε λίγες ώρες, και εμπλέκονται στη διόγκωση του σκυροδέματος. Οι μεταβολές στις διαστάσεις στην επιφάνεια του σκυροδέματος προκαλούν ρωγμές, οι οποίες λειτουργούν σαν τριχοειδείς σωλήνες για τη μεταφορά νερού και θεικών βαθύτερα στο σκυρόδεμα. Η επίδραση των θεικών ιόντων μπορεί να είναι εξωτερική ή εσωτερική.



Σχήμα 10. Προσβολή σκυροδέματος από θειικά ιόντα



Σχήμα 11. Αποτελέσματα της προσβολής σκυροδέματος από θειικά ιόντα

A. Εξωτερική επίθεση θεικών ιόντων

Η εξωτερική προσβολή θεικών καθορίζεται από την χημική αλληλεπίδραση του εδάφους ή του νερού που είναι πλούσια σε θειικά με την πάστα του τσιμέντου. Τα εδάφη που περιέχουν θεικό νάτριο, κάλιο, μαγνήσιο και ασβέστιο είναι οι κύριες πηγές θεικών ιόντων.

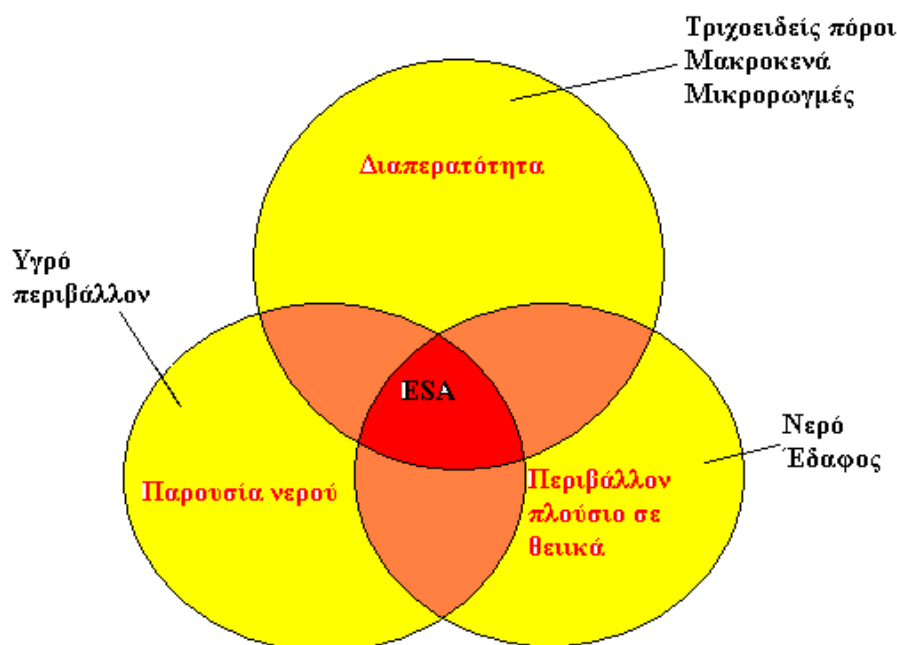
Απαραίτητες προϋποθέσεις για την εξωτερική προσβολή θεικών ιόντων είναι :

- Υψηλή διαπερατότητα σκυροδέματος
- Περιβάλλον πλούσιο σε θειικά

- Παρουσία νερού

Μια σχηματική αναπαράσταση για τη φθορά που δημιουργείται από την εξωτερική προσβολή των θεικών παρουσιάζεται στο **Σχήμα 12**, όπου κάθε στοιχείο που συμβάλλει στη φθορά απεικονίζεται με έναν κύκλο. Κάθε κύκλος αντιστοιχεί σε ένα μόνο από τα τρία στοιχεία και αυτή η κατάσταση δεν αποτελεί κίνδυνο καταστροφής της δομής του σκυροδέματος. Η κεντρική περιοχή, όπου οι τρεις κύκλοι τέμνονται, αντιστοιχεί σε καταστάσεις σοβαρού κινδύνου φθοράς από την εξωτερική προσβολή θεικών, αφού και τα τρία στοιχεία είναι παρόντα. Αν απουσιάζει ένα από τα τρία στοιχεία, τότε η φθορά δεν λαμβάνει χώρα. Σε παράδειγμα σκυροδέματος με μεγάλο πορώδες που δεν εκτίθεται στο νερό, η καταστροφή από την εξωτερική προσβολή των θεικών δεν λαμβάνει χώρα, ακόμα και αν το περιβάλλον είναι πλούσιο σε θειικά ιόντα.

Υλικά βασισμένα στο τσιμέντο Portland που δέχονται επίθεση εξωτερικών θεικών μπορεί να υποστούν δύο τύπους ζημιών: απώλεια αντοχής λόγω της υποβάθμισης του C-S-H και ογκομετρική επέκταση που οδηγεί σε ράγισμα. Η απώλεια της αντοχής έχει συνδεθεί με την απασβέστωση των ένυδρων ουσιών της πάστας του τσιμέντου με την είσοδο του θεικού άλατος, ειδικά του C-S-H, ενώ παράλληλα, το ράγισμα και διόγκωση και αποδίδονται στο σχηματισμό των επεκτατικών ενώσεων.



Σχήμα 12. Σχηματική αναπαράσταση της εξωτερικής προσβολής θεικών ιόντων (*external sulphate attack – ESA*)

B. Εσωτερική επίθεση θεικών ιόντων

Η εσωτερική προσβολή θεικών είναι σχετικά «καινούρια» σε σχέση με την «παραδοσιακή» εξωτερική προσβολή, αφού έγινε γνωστή μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1980 όταν εμφανίστηκε σε σκυρόδεμα σιδηροδρομικών στρωτήρων.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί της εσωτερικής προσβολής θεικών:

- ◆ Θερμική αποσύνθεση και επανασηματισμός του ετρινγκίτη σε κορεσμένη ατμόσφαιρα θερμοκρασίας δωματίου: Ο πρωτογενής ετρινγκίτης, που σχηματίζεται σε μικρές ηλικίες καταστρέφεται από τις υψηλές θερμοκρασίες (>70°C). Ο ετρινγκίτης σχηματίζεται ξανά σε μεγαλύτερες ηλικίες (δευτερογενής ετρινγκίτης) στις δομές του σκυροδέματος που εκτίθεται σε νερό και προκαλεί διόγκωση και ρωγμές.
- ◆ Ολιστική προσέγγιση που βασίζεται στην εμφάνιση μικρορωγμών, στην καθυστερημένη απελευθέρωση θεικών και στην έκθεση σε νερό. Το μοντέλο αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 17, όπου κάθε στοιχείο αντιστοιχεί σε έναν κύκλο. Η κεντρική περιοχή, όπου οι τρεις κύκλοι τέμνονται, αντιστοιχεί σε περιοχή υψηλού κινδύνου για την καταστροφή από εσωτερική προσβολή θεικών, αφού και τα τρία στοιχεία είναι παρόντα. Αν ένα στοιχείο απουσιάζει, δεν παρατηρείται φθορά από εσωτερική προσβολή θεικών.

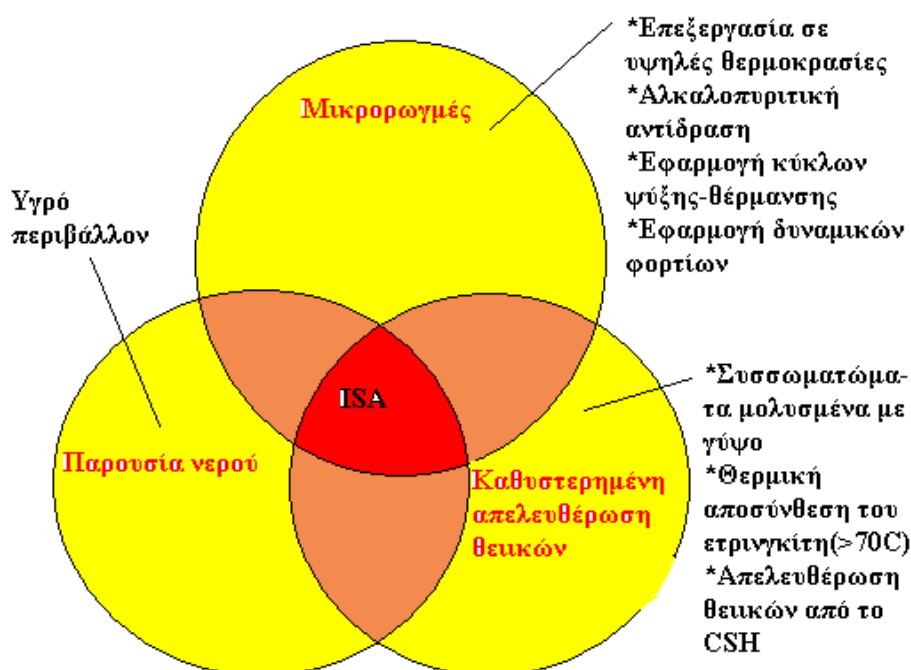
Επομένως, ο σχηματισμός ρηγματώσεων προκαλείται από την έκθεση άνυδρων κόκκων τσιμέντου στο νερό και τα θεικά ιόντα. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται περισσότερα προϊόντα ενυδάτωσης τα οποία με τη σειρά τους διογκώνονται και επεκτείνουν τη ρηγμάτωση. Αυτή η διεργασία συνεχίζεται καθώς το σκυρόδεμα αποικοδομείται.

Γ. Πρόοδος της προσβολής θεικών αλάτων και αποτρεπτικά μέτρα

1) Πρόοδος της προσβολής

Είναι προφανές ότι η προσβολή θεικών αλάτων μπορεί να εμφανιστεί μόνο όταν τα θεικά άλατα είναι παρόντα σε επαφή με το σκυρόδεμα. Αλλά πόσο θεικό άλας πρέπει να είναι παρόν για τις αντιδράσεις μεταξύ των θεικών αλάτων και της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου για να οδηγήσει σε φθορά στο σκυρόδεμα, δηλ., για να αποτελέσει την προσβολή θεικού άλατος; Πρέπει επίσης να υποβάλουμε την ερώτηση εάν η συγκέντρωση του θεικού άλατος στο νερό σε επαφή με το σκυρόδεμα έχει επιπτώσεις στην έκταση της προσβολής, η έκταση περιλαμβάνει την ένταση και το ποσοστό.

Αυτά εξαρτώνται από τη διαλυτότητα του δεδομένου θειικού άλατος και από τη συνοχή, ή ειδιάλλως, της παροχής, δηλ., εάν το νερό είναι στατικό ή ρέει. Η προηγούμενη παράγραφος θα μπορούσε να ερμηνευθεί για να αναφερθεί πρώτα στα θειικά άλατα στο χώμα, αλλά έπειτα για να συνεχιστεί με την εκτίμηση των θειικών αλάτων στο ύδωρ. Η εξήγηση αυτής της προφανούς ασυνέπειας είναι ότι τα ξηρά άλατα δεν αντιδρούν με το σκυρόδεμα έτσι ώστε είναι η συγκέντρωση των θειικών αλάτων στο νερό σε επαφή με το σκυρόδεμα που είναι σχετική. Με άλλα λόγια, τα θειικά άλατα μπορούν να κινηθούν στο σκυρόδεμα μόνο στο διάλυμα.



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση της εσωτερικής προσβολή θειικών ιόντων (*internal sulphate attack – ISA*)

Ο ρυθμός της επίθεσης από τα θειικά άλατα επηρεάζεται από τη δύναμη του διαλύματος θειικού άλατος, αλλά η επίδραση γίνεται μικρή πέρα από περίπου 1% θειικού νατρίου και περίπου 0,5% για το θειικό μαγνήσιο. Αυτή η επίδραση είναι σημαντική στην ταξινόμηση της επιθετικότητας της έκθεσης, που δίνεται στους διάφορους κώδικες.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνέπειες της προσβολής θειικού άλατος: απώλεια αντοχών, διόγκωση, ρωγμές, και, τελικά, αποσύνθεση. Περαιτέρω επισημαίνει ότι ενώ οι εργαστηριακές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην διόγκωση και τις ρωγμές, η εμπειρία δείχνει ότι η απώλεια προσκόλλησης και η αντοχή είναι συνήθως περισσότερο

σημαντικές. Όσον αφορά στις αλλαγές στο σκυρόδεμα ως αποτέλεσμα της δράσης των θεικών αλάτων, απαριθμούνται εννέα χημικές και εννέα φυσικές αλλαγές, αλλά καμία εκ των ανωτέρω χημικών, φυσικών, και αλλαγών μικροδομής είναι απαραίτητως ένα επαρκές σημάδι της προσβολής θεικού άλατος. Περαιτέρω, σε συνδυασμό, μπορεί να υπάρξει μικρή αμφιβολία.

υ) Ο ρόλος των μικρορωγμών στην εσωτερική προσβολή θεικών αλάτων (ISA)

Κάθε ένα από τα τρία αναγκαία στοιχεία του συστήματος μπορούν να συσχετιστούν με πολυάριθμα αίτια. Για παράδειγμα, οι ρωγμές του σκυροδέματος μπορούν να προωθηθούν από ένα ή και περισσότερα από τα παραπάνω αίτια:

- Θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες , υπερβολικός ρυθμός θέρμανσης/ψύξης ή πολύ σύντομη προκαταρκτική ωρίμανση σε θερμοκρασία δωματίου
- Επιπτώσεις καιρικών συνθηκών που περιλαμβάνουν εναλλαγές βροχής/ξηρασίας και θέρμανσης/ψύξης
- Δυναμικά φορτία
- Πλαστική συρρίκνωση σε επίπεδες δομές
- Κύκλοι ψύξης/απόψυξης
- Υπερβολικά υψηλό πορώδες σε σύνολα μορίων
- Μεταβατική ζώνη στη διεπιφάνεια τσιμέντου-αδρανών ή χάλυβα-τσιμέντου
- Εντοπισμένη υψηλή πίεση σε προκατασκευασμένες δομές

Στη βάση αυτού του μοντέλου, οι παράγοντες που σχετίζονται με ωρίμανση με ατμό (χρόνος προωρίμανσης, ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης, μέγιστη θερμοκρασία) παίζουν έναν υποδεέστερο ρόλο μιας και μπορούν να προωθήσουν μόνο την εμφάνιση μικρορωγμών. Αυτό σημαίνει ότι σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη (DEF) που προκλήθηκε από την ISA μπορεί να συμβεί ακόμα και απουσία θερμής ωρίμανσης υπό τον όρο ότι άλλα αίτια ,όπως , υπερβολική πίεση , καιρικές συνθήκες, κ.ά., μπορούν να προκαλέσουν μικρορωγμές. Από την άλλη πλευρά, θεραπεία με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν τον πρόσθετο κίνδυνο μικρορωγμών όσον αφορά τη χρήση θερμοκρασίας δωματίου και επομένως υπάρχει μια υψηλότερη συχνότητα της εμφάνισης DEF που έχει προκληθεί από την ISA στις αντιμετωπίσιμες με ατμό δομές σκυροδέματος. Αυτό μπορεί επίσης να εξηγήσει γιατί σε μερικές εργαστηριακές μελέτες δείγματα στη θερμοκρασία δωματίου (ελλείψει οποιουδήποτε μηχανισμού αρμόδιου για μικρορωγμές) δεν υποβλήθηκαν σε DEF προκληθέντα από ISA σε αντίθεση με αυτό που συνέβη στα αντίστοιχα υπερθερμασμένα δείγματα με ατμό.

Σύμφωνα με την ολιστική προσέγγιση, η αλκαλοπυριτική αντίδραση (ASR) είναι μόνο μια από τις πιθανές αιτίες μικρορωγμών που προωθεί τη απόθεση ετρινγκίτη στις προϋπάρχουσες μικρορωγμές. DEF που σχετίζεται με ISA ανιχνεύθηκε ακόμη και σε ένα σύστημα πάστας τσιμέντου όπου οι μικρορωγμές δεν μπόρεσαν να προκληθούν από ASR λόγω της απουσίας οποιασδήποτε αντιδραστικής μορφής του συνόλου. Βάσει αυτού του μοντέλου, κάποιος μπορεί να εξηγήσει γιατί οι προκατασκευασμένοι δεσμοί σιδηροδρόμων από σκυρόδεμα είναι πιο τρωτοί στη φθορά από DEF που προκαλείται από την ISA από οποιοδήποτε άλλες προκατασκευασμένες ή επιτόπου κατασκευασμένες δομές τσιμέντου. Η υψηλότερη συχνότητα της εμφάνισης DEF που σχετίζεται με την ISA στους δεσμούς σκυροδέματος συσχετίζεται με υπερβολικές μικρορωγμές που προκαλούνται από την εντοπισμένη πίεση που προκαλείται από την κοπή των προκατασκευασμένων σκελών στους συνδέσμους σκυροδέματος που κατασκευάζονται. Από την άλλη, όταν η χαμηλότερη και πιο ομοιόμορφη κατανομή πίεσης υιοθετείται, η συχνότητα εμφάνισης του DEF που σχετίζεται με την ISA είναι πολύ χαμηλότερη στους προκατασκευασμένους συνδέσμους σκυροδέματος που παράγονται με αυτόν τον τρόπο [14]. Τα στοιχεία αυτής της συμπεριφοράς ως λειτουργία της διαδικασίας κατασκευής είναι ένα ειδικό χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτού του μοντέλου βασισμένου στην ολιστική προσέγγιση που σχετίζεται με την εμπειρική γνώση παρά με τις εργαστηριακές μελέτες μόνο.

4. Ο ρόλος της καθυστερημένης απελευθέρωσης θεικού άλατος στην ISA (internal sulfate attack)

Μοντέρνα τσιμέντα, που παράγονται σε κλιβάνους οι οποίοι καίνε καύσιμα πλούσια σε θείο ή οργανικά κατάλοιπα-όπως παλαιά λάστιχα αυτοκινήτων- μπορούν να ενσωματώσουν μεγάλα ποσά θεικού άλατος (μέχρι περίπου 2.5%) στη φάση του κλίνκερ.[15] Κάποιο ποσό από αυτό το θείο, είναι παρόν ως σχετικά αργά διαλυτό θεικό άλας. Δεν είναι διαθέσιμο, για τον πρώιμο σχηματισμό του ετρινγκίτη, αλλά θα ήταν διαθέσιμο αργότερα για να παραχθεί δευτερογενής ετρινγκίτης.

Σύμφωνα με το ολιστικό μοντέλο, ο σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη, που σχετίζεται με την αργή απελευθέρωση θεικού άλατος, μπορεί να συμβεί μόνο εάν προϋπάρχουσα κενά, κυρίως σε μορφή μικρορωγμών, είναι διαθέσιμα. Η σημαντική σχέση μεταξύ της αργής απελευθέρωσης θεικού άλατος και προϋπάρχουσων μικρορωγμών στον καθορισμό του DEF που σχετίζεται με την ISA, βασίζεται στην εμπειρική γνώση τη σχετική με τη διαδικασία παραγωγής προκατασκευασμένων συνδέσμων σιδηροδρόμων. Για παράδειγμα, σε πολλούς χημικούς δεσμούς σκυροδέματος, όπου υπήρχαν παράπονα για

το DEF που σχετίζεται με την ISA, μικρορωγμές ανιχνεύθηκαν, χρησιμοποιώντας οπτικό μικροσκόπιο, είτε αμέσως μετά το κόψιμο των προκατασκευασμένων ρευμάτων ή αργότερα σε συσσωρευμένα προϊόντα. Έπειτα οι μικρορωγμές μετατρέπονται σε μεγαλωρωγμές (ορατές με γυμνό μάτι) και η καθυστερημένη απόθεση του ετρινγκίτη σε αυτές τις ρωγμές ανιχνεύθηκαν με XRD και SEM. Επιπρόσθετα με το αργά διαλυτό θειικό άλας στη φάση του κλίνκερ, που σχετίζεται με καύσιμα πλούσια σε θείο ή οργανικά κατάλοιπα, η αργή απελευθέρωση θειικού άλατος μπορεί να αποδοθεί σε άλλα πιθανά αίτια:

- ◆ Η απελευθέρωση θειικού άλατος από τα μολυσμένα με γύψο σύνολα, για το σχετικά χονδροειδές μέγεθος των μορίων θειικού ασβεστίου, δεν είναι άμεσα διαθέσιμη για τον πρώιμο σχηματισμό ετρινγκίτη (EEF) και μπορεί έπειτα να παρέχει τον DEF.
- ◆ Η θερμική αποσύνθεση του “κανονικού” ετρινγκίτη σε υπερθερμασμένο σκυρόδεμα είναι δυνητικά άλλη μία εσωτερική πηγή καθυστερημένης απελευθέρωσης θειικού άλατος.
- ◆ Τα ιόντα θειικού άλατος απελευθερώνονται αργά από αυτά που προσροφούνται στη φάση C-S-H στα υψηλής θερμοκρασίας σκυροδέματα που ωριμάζουν σε ατμό.

Οι τελευταίες δύο πιθανές πηγές αργής απελευθέρωσης θειικού άλατος ήταν θεωρητικά διαθέσιμες ακόμη και πριν από τη δεκαετία του '70,[14] αλλά έπειτα δεν μπορούν να εξηγήσουν γιατί υπήρξε μια σημαντική αύξηση στην επίπτωση DEF σχετικού με ISA κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, ιδιαίτερα στην κατασκευή των προκατασκευασμένων συνδέσμων. Εντούτοις, συμπεριλαμβάνονται στο ολιστικό μοντέλο (**Σχήμα 14**) ως άλλοι πιθανοί πόροι θειικού άλατος.

Η αργή απελευθέρωση θειικού άλατος, που σχετίζεται με την αύξηση θειικού άλατος στο κλίνκερ με τη χρήση των καυσίμων πλούσιων σε θείο ή οργανικών υπολειμμάτων στις τελευταίες δύο δεκαετίες, μπορεί να δικαιολογήσει ευκολότερα γιατί υπήρξε μια αύξηση στα περιστατικά κινδύνου που προκλήθηκαν από ISA, από τη δεκαετία του '70 στη δεκαετία του '80, ιδιαίτερα στους προκατασκευασμένους συνδέσμους σκυροδέματος περισσότερο επιρρεπές σε μικρορωγμές από την ίδια τη διαδικασία κατασκευής. Από την άλλη, η φθορά που προκαλείται από ISA φαίνεται να είναι ένα σπάνιο και ασυνεχές φαινόμενο παρά ένα γενικό και συνεχές περιστατικό. Αυτό το ακανόνιστο περιστατικό της φθοράς προκληθείσας από ISA μπορεί να αφορά τη διαλείπουσα των πλούσιων σε θείο οργανικών υπολειμμάτων στον κλίβανο του κλίνκερ ή την αλλαγή στην περιεκτικότητα σε θείο των συνηθισμένων καυσίμων.

Σε πολλούς σύγχρονους κλιβάνους κλίνκερ υπάρχουν πολυ-λειτουργικά συστήματα καύσης που είναι σε θέση να χρησιμοποιούν είτε αέριους είτε υγρούς υδρογονάνθρακες, καθώς επίσης και στερεούς άνθρακες

μικρών μορίων, ανάλογα με τη φτηνότερη πηγή διαθέσιμων καυσίμων. Η περιεκτικότητα σε θείο αυτών των διαφορετικών καυσίμων μπορεί να αλλάξει και να προκαλέσει τις παραλλαγές του θεικού άλατος που ενσωματώνονται στη φάση κλίνκερ.

Σε συμφωνία με τη θεωρία [12,13] που βασίζεται στη θερμική αποσύνθεση του "κανονικού" ετρινγκίτη ($> 70^{\circ}\text{C}$) που ευθύνεται για DEF σχετικού με ISA, μερικοί ερευνητές [15,16,17] θεωρούν ότι η περιεκτικότητα σε θεικό άλας της φάσης κλίνκερ μπορεί να αποκλειστεί ως πηγή για τον καθυστερημένο σχηματισμό ετρινγκίτη στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, ακόμη και για τα κλίνκερ με υψηλά επίπεδα θείου ($\text{SO}_3 = 2.53\%$) όλο το θεικό άλας του κλίνκερ θα ήταν γρήγορα διαθέσιμο για σχηματίσει "κανονικό" ετρινγκίτη μέσα σε αρκετά λεπτά (25) ή λίγες ημέρες το πολύ [17].

Υπάρχει ένας άλλος λόγος γιατί ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζει η αργή απελευθέρωση θεικού άλατος από τη φάση κλίνκερ αμφισβητείται από τους ερευνητές υπέρ της θερμικής αποσύνθεσης "κανονικού" ετρινγκίτη ($> 70^{\circ}\text{C}$),: σύμφωνα με αυτή τη σχολή σκέψης εργαστηριακές μελέτες [15,16] δείχνουν ότι ακόμη και με τα κλίνκερ πλούσια σε θείο δεν υπάρχει κανένας κίνδυνος DEF σχετικού με ISA στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εντούτοις, σύμφωνα με την ολιστική προσέγγιση που παρουσιάζεται, η αργή απελευθέρωση θεικού άλατος από μόνη της δεν μπορεί να προκαλέσει οποιαδήποτε ISA ελλείψει ύδατος ή/και προϋπάρχουσων μικρορωγμών. Στις εργαστηριακές μελέτες μόνο τα δείγματα σκυροδέματος που υποβάλλονται σε ωρίμανση με ατμό (ιδιαίτερα εκείνοι που ωριμάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες, με υπερβολική θέρμανση/ψύξη ή πάρα πολύ σύντομη προκαταρκτική ωρίμανση στη θερμοκρασία δωματίου) μπορούν να έχουν μικρορωγμές. Άλλες αιτίες μικρορωγμών στη θερμοκρασία δωματίου (περιορισμένες υδρο-θερμικές αλλαγές, υπερβολική ή/και ανομοιόμορφη πίεση στις προκατασκευασμένες δομές, φορτία, κ.λπ) μπορεί να υπάρχουν στις δομές σκυροδέματος. Επομένως, δεν πρέπει να μας εκπλήσσει ότι DEF σχετικού με ISA μπορεί να εμφανιστεί ακόμη και σε δομές σκυροδέματος που ωριμάζουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στο πεδίο (10-14), ενώ μπορεί να εμφανιστεί μόνο στα υπερθερμασμένα δείγματα σκυροδέματος όταν μελετώνται στο εργαστήριο.[16]

E. Ο ρόλος της έκθεσης σε νερό στην ISA

Το τρίτο αναγκαίο στοιχείο για την φθορά σχετικής με ISA είναι η διαλείπουσα ή συνεχής έκθεση στο νερό ή τον υγρό αέρα. Η παρουσία ύδατος που γεμίζει το σύστημα πόρων του σκυροδέματος είναι ουσιαστική για τη μετανάστευση των αντιδρώντων ιόντων $-\text{SO}_4^{-2}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, και Ca^{+2} – μέχρι μικρορωγμές όπου μπορεί να εμφανιστεί η

απόθεση ετρινγκίτη. Η εμπειρία δείχνει ότι σύνδεσμοι σκυροδέματος σιδηροδρόμων που εκτίθενται στις εναλλασσόμενες δράσεις της βροχής και του ήλιου (στις πλευρές και ειδικά στις κορυφές των υπαίθριων στοιβών αποθήκευσης) βλάπτονται σοβαρότερα από την ISA από εκείνους που εκτίθενται στη βροχή αλλά σε μία μόνιμη σκιάδη κατάσταση. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στο σημαντικό ρόλο που διαδραμάτισε ο βαθμός υπερκορεσμού προς χάριν της απόθεσης του ετρινγκίτη. Από την άλλη πλευρά υπάρχει εμπειρική γνώση ότι οι χημικοί δεσμοί σκυροδέματος που έχουν υποστεί μικρορωγμές, με την ίδια πηγή τσιμέντου και σύνθεση σκυροδέματος που προκαλούν την ζημία σχετικής με ISA σε άλλες δομές υγρών τσιμέντων, δεν εμφανίζουν τέτοιο τύπο επιδείνωσης όταν προστατεύονται από την επαφή με το νερό (προϊόντα σκυροδέματος που προστατεύονται από τις υδροφοβικές επεξεργασίες ή τους συσσωρευμένους δεσμούς κάτω από τις υπαίθριες στοίβες αποθήκευσης). Αυτό επιβεβαιώνει το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει το νερό στη μετανάστευση των αντιδρώντων ιόντων από την πάστα τσιμέντου μέχρι την περιοχή μικρορωγμών, και έπειτα έχουν ως συνέπεια την απόθεση κρυστάλλων ετρινγκίτη στις μικρορωγμές και το επακόλουθο άνοιγμα ρωγμών.

ΣΤ. Τελικές παρατηρήσεις και συστάσεις

Ο σχηματισμός ετρινγκίτη από την αντίδραση του εσωτερικών ή εξωτερικών θεικών αλάτων με το άνυδρο ή ενυδατωμένο αργιλικό ασβέστιο έχει επεκτατικό χαρακτήρα. Εντούτοις, δεν παράγει καταστρεπτική επέκταση απαραίτητως ο σχηματισμός του ετρινγκίτη. Όταν εμφανίζεται αμέσως (μέσα σε λίγες ώρες) σε ένα φρέσκο μίγμα (πρώρος σχηματισμός ετρινγκίτη EEF), δεν υπάρχει καμία επέκταση. Ο EEF χρησιμοποιείται ευνοϊκά για τον καθορισμό χρονικής καθυστέρησης του τσιμέντου Πόρτλαντ.

Από την άλλη πλευρά, όταν ο ετρινγκίτης σχηματίζεται ετερογενώς σε αργότερες ηλικίες (μετά από μήνες ή έτη), "καθυστερημένος σχηματισμός ετρινγκίτη (DEF) " σε ένα άκαμπτο σκυρόδεμα, μπορεί να παράγει ράγισμα και διαχωρισμό.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι φθορών που σχετίζονται με DEF ανάλογα με την πηγή θεικού άλατος: εξωτερική ή εσωτερική προσβολή θεικού άλατος. Η εξωτερική προσβολή θεικού άλατος (ESA) συνήθως συμβαίνει όταν το περιβαλλοντικό θεικό άλας διαπερνά (από το νερό ή το χώμα) μέσα σε μια δομή σκυροδέματος. Μπορεί να αποτραπεί ή να μειωθεί με τη χρησιμοποίηση στεγανού σκυροδέματος. Η εσωτερική προσβολή θεικού άλατος (ISA) εμφανίζεται σε ένα περιβάλλον απουσία θεικού άλατος από την αργή απελευθέρωση ιόντων

θεικού άλατος είτε από τσιμέντο ή τα από μολυσμένα με γύψο σύνολα. Από αυτές τις δύο εσωτερικές πηγές θεικού άλατος, η τελευταία είναι σχετικά σπάνια επειδή μπορεί να αποτραπεί με τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε θεικό άλας των συνόλων. Η φθορά προκληθείσα από ISA εξαιτίας της αργής απελευθέρωσης θεικού άλατος από το τσιμέντο μπορεί να συσχετιστεί είτε με τη θερμική αποσύνθεση του ετρινγκίτη και την απελευθέρωση θεικού άλατος από τη C-S-H ή με την αύξηση σε περιεκτικότητα θεικού άλατος της φάσης του κλίνκερ, , λόγω της χρήσης των καυσίμων πλούσια σε θείο ή οργανικών υπολειμμάτων που καίγονται στους κλιβάνους κλίνκερ. Δυστυχώς, δεν είναι εύκολο να ανιχνευθεί η περιεκτικότητα σε θεικό άλας της φάσης κλίνκερ δεδομένου ότι μόνο η συνολική περιεκτικότητα σε θεικό άλας - συμπεριλαμβανομένης αυτής από το γύψο που ενεργεί ως ρυθμιστής - μπορεί εύκολα και γρήγορα να καθοριστεί με έναν στερεότυπο έλεγχο. Η υπόθεση της θερμικής αποσύνθεσης ετρινγκίτη στο ωριμασμένο με ατμό σκυρόδεμα, ως βασική πηγή του DEF που προκαλείται από ISA, είναι λιγότερο πειστική για τουλάχιστον δύο λόγους:

- DEF που προκαλείται από ISA εμφανίζεται ακόμη και στις μη ωριμασμένες με ατμό δομές σκυροδέματος σε θερμοκρασία δωματίου.
- DEF που προκαλείται από ISA δεν ανιχνεύθηκε πριν από τη δεκαετία του '80, όταν κατασκευάστηκαν εκατομμύρια προκατασκευασμένων συνδέσμων σκυροδέματος χωρίς οποιαδήποτε σημαντική φθορά , αν και η ωρίμανση με ατμό υιοθετήθηκε επίσης για αυτά τα προϊόντα σκυροδέματος.

Ενδεχομένως, για να επιβεβαιωθεί ή να απορριφθεί ο θερμικός μηχανισμός αποσύνθεσης, η μελλοντική έρευνα πρέπει να εξετάσει τις δύο ανωτέρω πτυχές:

- I) Δοκιμές εργαστηρίων και πεδίων για να μετρηθεί η μέγιστη θερμοκρασία εφικτή στη δομή σκυροδέματος ως λειτουργία του περιεχομένου και τύπου του τσιμέντου, το πάχος και η μορφή των στοιχείων σκυροδέματος, την θερμοκρασία περιβάλλοντος, κ.λπ.
- II) Στατιστικές μελέτες στον τομέα των βιομηχανιών προκατασκευασμένου σκυροδέματος, ιδιαίτερα στον τομέα των προσυμπιεσμένων δεσμών σκυροδέματος, για να ερευνηθεί εάν άλλοι παράγοντες που έχουν σχέση με τη διαδικασία (μέγιστη θερμοκρασία, ρυθμοί θέρμανσης /ψύξης, προκαταρκτική ωρίμανση, κ.λπ.) τροποποιήθηκαν από τη δεκαετία του '70 στη δεκαετία του '80, έτσι ώστε να μπορούν να αλλάξουν την επίπτωση κινδύνου σχετικού με ISA σε εκείνη την χρονική περίοδο.

Ανεξάρτητα από το μηχανισμό, ο κίνδυνος προκληθείσας ISA ζημίας μπορεί να αποτραπεί υπό τον όρο ότι ένα από τα ακόλουθα απαραίτητα στοιχεία αποκλείεται:

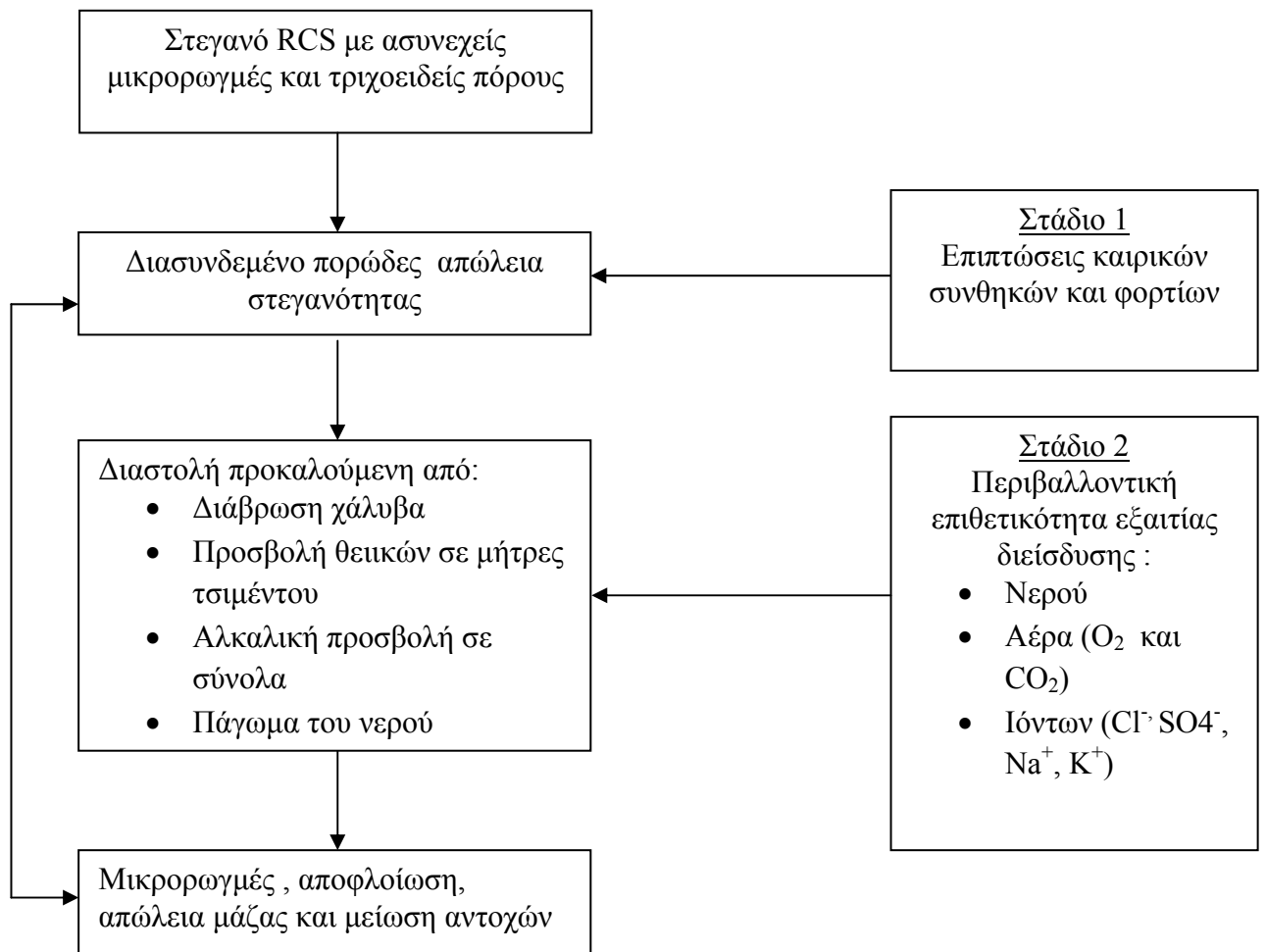
- ◆ Μικρορωγμές
- ◆ Καθυστερημένη απελευθέρωση θειικού άλατος
- ◆ Έκθεση στο νερό

Προφανώς η ευκολότερη προληπτική μέθοδος θα αφορούσε την έκθεση σε νερό. Εντούτοις, στην πράξη, η μόνιμη προστασία των δομών σκυροδέματος από την έκθεση στο νερό είναι πολύ ακριβή με τη χρήση σήμερα των διαθέσιμων υδροφοβικών ή στεγανών επιστρωμάτων. Οι μικρορωγμές μπορούν να μειωθούν σημαντικά σε αβλαβές επίπεδο με την υιοθέτηση επαρκών μετρήσεων κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και των φάσεων εκτέλεσης. Για παράδειγμα, δεσμοί προκατασκευασμένου σκυροδέματος με τη χαμηλότερη και πιο ομοιογενή κατανομή πίεσης, που προέρχεται από την ίδια διαδικασία προσυμπίεσης, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη από τους μηχανικούς σχεδιασμού. Από την άλλη, οι παραγωγοί των στοιχείων προκατασκευασμένου σκυροδέματος πρέπει να λάβουν υπόψη ότι ωρίμανση με ατμό στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, από ελεγχόμενους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης, μπορεί επίσης να μειώσει τις μικρορωγμές και συνεπώς τον κίνδυνο ζημίας από ISA.

Τέλος, οι παραγωγοί τσιμέντου πρέπει να ερευνήσουν γιατί κάποια συγκεκριμένα τσιμέντα είναι επιρρεπή σε φθορά από ISA σε σχέση με κάποια άλλα. Ειδικότερα, πρέπει να μελετήσουν το ρόλο που διαδραματίζει συνολική περιεκτικότητα σε θειικό άλας του τσιμέντου καθώς επίσης και της φάσης κλίνκερ και τα στοιχεία σκυροδέματος, σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υψηλή θερμοκρασία, και έπειτα εκτέθηκαν σε νερό ή σε διαποτισμένη ατμόσφαιρα. Στο μεταξύ, σύνθετα τσιμέντα ιδιαίτερα τα ποζολανικά και τα τσιμέντα με σκωρία υψικαμίνων πρέπει να προτιμηθούν αντί των τσιμέντων Πόρτλαντ με πρώιμες αντοχές, για την κατασκευή συγκεκριμένων προϊόντων, όπως οι προκατασκευασμένων συνδέσμων σκυροδέματος, οι οποίοι είναι πιο τρωτοί στον καθυστερημένο σχηματισμό ετρινγκίτη.

<p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΘΕΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΘΕΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ</p>
<p>I) Συμβαίνει όταν θεικό άλας από το περιβάλλον (από το νερό ή το χώμα) διαπερνά τις δομές του σκυροδέματος</p> <p>II) Συμβαίνει σε διαπερατό σκυρόδεμα</p> <p>III) Συμβαίνει σε περιβάλλον υγρασίας που ευνοεί τη διάχυση του SO_4^{-2} διαμέσου της υγρής φάσης του διαλύματος των πόρων</p>	<p>I) Συμβαίνει σε ένα περιβάλλον χωρίς θεικό άλας για την αργή απελευθέρωση θεικού άλατος από τα σύνολα με γύψο ή από την πλούσια σε θείο φάση του κλίνκερ.</p> <p>II) Χρειάζεται προκαταρτικές μικρορωγμές όπου μπορεί να συμβεί η εναπόθεση των κρυστάλλων ετρινγκίτη</p> <p>III) Συμβαίνει σε περιβάλλον υγρασίας που ευνοεί τη διάχυση του SO_4^{-2} και άλλων αντιδρώντων (Ca^{+2} και αργλικού άλατος) διαμέσου διαποτισμένων με νερό τριχοειδών πόρων</p>

Πίνακας 6. Σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη από εσωτερική ή εξωτερική προσβολή θεικού άλατος



Σχήμα 14. Ολιστικό μοντέλο της επιδείνωσης του τσιμέντου από περιβαλλοντικές επιπτώσεις

III.8. Επίδραση και ρόλος των διαλυμάτων

A. Ο ρόλος της ορυκτολογίας του θεικού άλατος και της ωρίμανσης με θερμοκρασία στο σχηματισμό καθυστερημένου ετρινγκίτη

Ο ετρινγκίτης είναι ένα κανονικό και προφανώς αβλαβές συστατικό του ενυδατωμένου τσιμέντου Portland. Στην πραγματικότητα το μέσο περιεχόμενο του ετρινγκίτη στα σύγχρονα τσιμέντα Portland μπορεί να έχουν αυξηθεί στις πρόσφατες δεκαετίες, καθώς προστίθεται περισσότερο θεικό άλας με σκοπό να ελεγχθούν οι χρόνοι καθορισμού του κλίνκερ με υψηλό ποσοστό αλίτη και για να βελτιωθούν οι αρχικές αντοχές.

Πρόσθετα θειαργιλικού ασβεστίου χρησιμοποιούνται ευρέως για να εμπλουτίσουν το περιεχόμενο του πρώιμου-ηλικιακά ετρινγκίτη. Χρησιμοποιούμενο σωστά, η τάση διαστολής του ετρινγκίτη κατά

συνέπεια διαμορφούμενος, αντιπαρατίθεται με την κανονική συστολή της φρέσκιας πάστας τσιμέντου καθώς συμβαίνει αυτογενής συρρίκνωση.

Επιπλέον, ο σχηματισμός ετρινγκίτη μπορεί να έχει μια θετική συνεισφορά στις πρώιμες αντοχές. Ακόμα και μεγάλη αύξηση στο περιεχόμενο του ετρινγκίτη δεν είναι απαραίτητα επιβλαβής. Έτσι, τα εμπορικά τσιμέντα βελίτη-θειαργυλικού ασβεστίου, που περιέχουν 8-9% SO_3 , είναι σταθερά με βάση τις διαστάσεις μορφωποιημένο ως πάστες, κονιάματα και σκυροδέματα. Αυτά τα τσιμέντα, που χρησιμοποιούνται ευρέως στην Κίνα, έχουν χαρακτηριστεί και περιγραφεί τα προϊόντα ενυδατώσεως. Από την άλλη πλευρά, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι κάτω από προϋποθέσεις, που μένουν να ορισθούν, ο σχηματισμός ετρινγκίτη μπορεί να είναι επεκτατικός.

Θειικά άλατα ρευστών του πορώδους τσιμέντων που θερμά ωριμάζουν

Ως δοκιμή αυτών των υπολογισμών, τέσσερα τσιμέντα του εμπορίου υπέστησαν διαφορετικά καθεστώτα ωρίμανσης. Ένα σύνολο στοιχείων, από τα δείγματα που τέθηκαν και που ωρίμασαν σε σταθερή θερμοκρασία $20^{\circ}C$, προορίστηκε ως έλεγχος. Σε άλλα τσιμέντα δόθηκε μια σύντομη ωρίμανση (6-24h) στις ανυψωμένες θερμοκρασίες ($55-100^{\circ}C$) το συντομότερο δυνατόν μετά από το ξεκαλούπωμα. Οι συνθέσεις των ρευστών των πόρων ακολουθήθηκαν, αρχίζοντας μερικές ημέρες μετά από το συμπέρασμα της θερμής ωρίμανσης και έκτοτε μέχρι και περίπου 180 ημέρες στους $20^{\circ}C$. Και τα τέσσερα τσιμέντα είχαν το παρόμοιο αλκαλικό περιεχόμενο, έτσι η διαφοροποίηση του ρευστού αλκαλικού περιεχομένου των πόρων δεν ήταν μεγάλη.

Η ερμηνεία των στοιχείων είναι ελλιπής αλλά ήταν προφανές ότι παρά τις προφυλάξεις ενάντια στο στέγνωμα, μερικοί κύλινδροι έχασαν νερό, όπως εμφανίζεται από τις μετρήσεις της ωρίμανσης του εξατμιζόμενου περιεχομένου ύδατός τους. Αποκλείοντας τα ύποπτα δείγματα, οι ρευστές συνθέσεις πόρων τσιμέντου διαιρούνται σε τέσσερις ομάδες όσον αφορά το περιεχόμενο θειικού άλατός τους. Η πρώτη ομάδα είναι αντιπροσωπευτική των ελέγχων που διατηρούνται συνεχώς στους $20^{\circ}C$ και είχε περιεχόμενο ρευστού πόρων SO_4^- που παρέμεινε ουσιαστικά σταθερό, σε εύρος 8-15 mM. Τα άλλα σύνολα στοιχείων θα μπορούσαν να ταξινομηθούν σύμφωνα με το ρευστό περιεχόμενο πόρων θειικού άλατος σε μία από τις άλλες τρεις ομάδες. Μια ομάδα είχε το ρευστό περιεχόμενο θειικού άλατος που επέστρεψε μέσα σε 2-3 ημέρες στις μετά θερμής ωρίμανσης τιμές, συγκρίσιμες με εκείνες των ελέγχων (mM 8-15 θειικό άλας). Μια δεύτερη ομάδα ρευστού πόρων παρέμεινε ανώμαλα υψηλά στο θειικό άλας, 15-50 mM, και επιπλέον αυτή η υψηλή συγκέντρωση ενέμεινε τουλάχιστον μέχρι 120-180 ημέρες θερμής ωρίμανσης, τελικά, μια τρίτη ομάδα δειγμάτων είχε το υψηλό περιεχόμενο θειικού άλατος στο άμεσο μετα-ωρίμανσης στάδιο, 50-100 mM, αλλά

που μειώθηκε αργά πέρα κατά τη διάρκεια των παρατηρήσεων, μέχρι τις 160 ημέρες. Εάν, όπως εμφανίζεται πιθανό, η επιστροφή στα κανονικά αποτελέσματα περιεχομένου θειικού άλατος στα ρευστά λόγω κλειστού πορώδους από την αφαίρεση του θειικού άλατος του ρευστού πόρων για να σχηματίσει ετρινγκίτη, το ποσοστό στο οποίο σχηματίζεται δευτερογενής ετρινγκίτης πρέπει να ποικίλει εμφανώς από το ένα τσιμέντο στο άλλο.

Συζήτηση και αποτελέσματα

Η θερμή ωρίμανση των συνθέσεων τσιμέντου Πόρτλαντ μπορεί να εμφανιστεί ως μια έμμεση συνέπεια αυτοθέρμανσης στις μεγάλες μάζες ή αμεσότερα, όταν χρησιμοποιείται για να επιταχύνει την ωρίμανση. Εντούτοις, η θερμή ωρίμανση μπορεί να προκαλέσει τη διαστατική αστάθεια και είναι σημαντικό να καθοριστεί ένας φάκελος αποδεκτών όρων ωρίμανσης που αποφεύγουν τα προβλήματα. Μια γενική εξήγηση για την επέκταση φαίνεται εύλογα να καθιερώνεται, έχουν εξεταστεί οι μικροδομές των παστών που έχουν υποβληθεί στην επέκταση καθυστερημένου ετρινγκίτη και έχει παρατηρηθεί ότι ο ετρινγκίτης κρυσταλλώθηκε στους πόρους μέσα στην πάστα στη φάση της μετά-θέρμανσης ωρίμανσης. Αλλά υποστήριξαν ότι αυτή η επανακρυστάλλωση δεν προκάλεσε από μόνη της κίνδυνο και δε θα μπορούσε να είναι η αιτία της επέκτασης, την οποία απέδωσαν αντ' αυτού στην επέκταση της πάστας. Ερευνητές [10] πρότειναν ότι η επέκταση των παστών προκύπτει ως συνέπεια ανακατανομής του θειικού άλατος. Σημείωσαν ότι το ρευστό πόρων στην ωρίμανση υψηλής θερμοκρασίας πρέπει να εξαγάγει και να συγκεντρώσει ένα μεγάλο μέρος του αλκαλικού περιεχομένου παρόντος στο τσιμέντο και ότι τα διαλυτά αλκάλια, μαζί με τη θερμοκρασία, επέτρεψαν σε ένα μεγάλο μέρος του συνολικού θειικού άλατος που ήταν αρχικά παρόν στο κλίνκερ και στα ενυδατωμένα στερεά, για να διαλυθούν στο ρευστό πόρων. Επάνω στην ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο ετρινγκίτης που επανασχηματίζεται εν μέρει από τη διάχυση θειικού άλατος στους πόρους, που προκαλούν καταβύθιση του ετρινγκίτη όπου το ρευστό πόρων συνάντησε τα στερεά. Αποδέχθηκαν την εξήγηση των Scrivener και Taylor ότι ο ετρινγκίτης που κατακρημνίστηκε στους πόρους ήταν αβλαβής και πρότειναν ότι το θειικό άλας διαχύθηκε επίσης σε πιο πυκνές περιοχές της πάστας όπου, επάνω στην επαφή των πηγών του Ca και του Al, ο ετρινγκίτης κατακρημνίστηκε. Ο τελευταίος μηχανισμός ήταν, κατά την άποψή τους, η κύρια αιτία της επέκτασης του σχηματισμού ετρινγκίτη χαμηλής πυκνότητας μέσα στις σχετικά πυκνές, χωρίς πόρους περιοχές της πάστας.

Πρόσφατες αδημοσίευτες μελέτες των πραγματικών τσιμέντων που περιγράφονται εδώ δείχνουν ότι αυτή η γενική εξήγηση είναι

πιθανώς σωστή αλλά ότι η λεπτομερής διαδικασία της διόγκωσης που προκλήθηκε από τον ετρινγκίτη είναι πιο σύνθετη από εκείνη που ήταν αναμενόμενη. Οι υπολογισμοί τείνουν να χρησιμοποιήσουν τους ιδανικούς τύπους αλλά και οι φάσεις AFt και AFm μπορούν να απέχουν σημαντικά από τις ιδανικές συνθέσεις τους. Οι εκθέσεις της ενσωμάτωσης θεικού άλατος στο C-S-H που παραμελείται στους υπολογισμούς, αποτελούν ανησυχία. Είναι πιθανό ότι κάποιο από το θεικό άλας που βρίσκεται στη C-S-H από τη μικροανάλυση, στην πραγματικότητα, κατακτατεί υπό μορφή αποκλεισμένου AFm. Εντούτοις έχει βρεθεί σημαντικό θεικό άλας για να απορροφηθεί από C-S-H. Αυτές οι παρατηρήσεις στις ισορροπίες θεικού άλατος είναι βασισμένες στα τσιμέντα που ωριμάζουν στους 20°C. Κατά τη διάρκεια της θερμής ωρίμανσης, όταν πολύ C-S-H διαμορφώνεται στις ανυψωμένες θερμοκρασίες, η έκταση του συνυπολογισμού θεικού άλατος και οι μηχανισμοί συνυπολογισμού του - δομική ενσωμάτωση - δεν είναι γνωστοί. Αυτές οι ισορροπίες θεικού άλατος θα μπορούσαν να έχουν επιπτώσεις στο ποσό ετρινγκίτη που διαμορφώθηκε συνεπεία ενός δεδομένου θερμικού κύκλου. Υπάρχουν επίσης άμεσα στοιχεία ότι τα διαφορετικά τσιμέντα συμπεριφέρονται διαφορετικά όσον αφορά τις μετα-θερμής-ωρίμανσης χημείες τους. Κατά συνέπεια, στη μετα-θερμής ωρίμανσης φάση, οι συγκεντρώσεις θεικού άλατος, όπως προβλέπονται, μειώνονται αλλά όχι απαραίτητως στα αναμενόμενα επίπεδα σταθερής κατάστασης (8-16 mM, ανάλογα με το αλκαλικό περιεχόμενο) σε 6 μήνες. Μια δυνατότητα σύμφωνη με τις διαρκώς υψηλότερες συγκεντρώσεις θεικού άλατος είναι για τον ανυδρίτη ή/και το γύψο που κατακρημνίζονται κατά τη διάρκεια της θερμής ωρίμανσης, αφήνοντας το για να στηρίξει τις υψηλές διαλυτότητες θεικού άλατος στο ρευστό πόρων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τελικά, αυτό το θεικό άλας πρέπει να διαλυθεί, να αντιδράσει με το Al και να επανακατακρημνιστεί ως ετρινγκίτης, AFm, ή και τα δύο. Εντούτοις, αυτή η θεωρία παραμένει αναπόδεικτη και μια αναζήτηση για το κατακρημνισμένο θεικό ασβέστιο στο φρέσκο, θερμά-ωριμασμένο προϊόν είναι εν εξελίξει.

B. Μηχανισμός της προσβολής θεικών αλάτων: προτεινόμενοι μηχανισμοί

Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, η προσβολή λόγω του διαλύματος θεικού νατρίου προχωρά σε στάδια. Η διόγκωση της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος οδηγεί στη διαμόρφωση ρωγμών στην εσωτερική περιοχή, που είναι χημικά αναλλοίωτη. Με τη συνεχή βύθιση, η επιφάνεια αποσυντίθεται, και το διάλυμα θεικού άλατος είναι σε θέση να αντιδράσει με τα προϊόντα ενυδάτωσης στη ραγισμένη εσωτερική ζώνη που οδηγεί στην απόθεση των προϊόντων της προσβολής

σε αυτήν την ζώνη. Τώρα, αυτή η ζώνη γίνεται η επεκτειμένη ζώνη, που οδηγεί στο περαιτέρω ράγισμα του εσωτερικού του κονιάματος. Στην περίπτωση του διαλύματος θεικού μαγνησίου, ένα στρώμα βρουσίτης (υδροξείδιο μαγνήσιου) σχηματίζεται στην επιφάνεια του δείγματος κονιάματος. Η διείσδυση του διαλύματος θεικού άλατος εμφανίζεται έπειτα από τη διάχυση πέρα από αυτό το στρώμα επιφάνειας. Καθώς η προσβολή προχωρεί, ο σχηματισμός των προϊόντων προσβολής όπως ο γύψος και ετρινγκίτης στην πάστα κάτω από την επιφάνεια οδηγεί στην διόγκωση και την απώλεια αντοχής. Η διόγκωση προκαλεί επίσης ράγισμα στην επιφάνεια του στρώματος βρουσίτη, και αυτό αφήνει το κονίαμα ευαίσθητο στην άμεση προσβολή από το διάλυμα θεικού μαγνησίου. Προϋποθέσεις ευνοϊκές για αποασβεστοποίηση του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) δημιουργούνται έτσι, και η ολοκληρωτική καταστροφή του κονιάματος εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της μετατροπής του C-S-H στο ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο (M-S-H).

I) Προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή θεικού νατρίου

Η επέκταση των δειγμάτων κονιάματος στο διάλυμα θεικού νατρίου ακολουθεί μια διαδικασία δύο σταδίων (**Σχήμα 15**). Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου, η διόγκωση είναι πολύ χαμηλή. Αυτή η περίοδος χαμηλής διόγκωσης ακολουθείται από μια ξαφνική αύξηση στη διόγκωση. Σε αυτό το δεύτερο στάδιο, το ποσοστό διόγκωσης είναι σχεδόν σταθερό μέχρι την αποτυχία. Από την άλλη πλευρά, η επέκταση στο διάλυμα θεικού μαγνησίου εμφανίζεται σε ένα συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό και τα χαρακτηριστικά δύο στάδια που συνδέονται με το διάλυμα θεικού νατρίου δεν είναι παρόντα.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή από το διάλυμα θεικού νατρίου εμφανίζεται στο σχηματικό διάγραμμα στο **Σχήμα 15**. Το βήμα 1 απεικονίζει την αρχική κατάσταση της διαδικασίας. Το δείγμα κονιάματος εισάγεται ακριβώς στο διάλυμα Na_2SO_4 που έχει pH 6-8. Το pH του περιβαλλοντικού διαλύματος αλλάζει σε 11-12 ακριβώς κάποια λεπτά μετά από την εισαγωγή του δείγματος. Εάν το νερό που περιβάλλει το κονίαμα είναι στάσιμο, όπως συμβαίνει σε μια εργαστηριακή δοκιμή, το pH θα παραμείνει σε εύρος 11-12. Εντούτοις, στην περίπτωση ενός ρέοντος θεικού άλατος, όπως αυτή στα υπόγεια νερά, το pH μπορεί να μείνει σε χαμηλό επίπεδο (6-8). Σε χαμηλά επίπεδα pH, ο χρόνος για την έναρξη της διόγκωσης, δηλ., το μήκος του σταδίου 1, μειώνεται [7,9]. Εντούτοις, το ποσοστό διόγκωσης μετά από αυτήν την έναρξη, δηλ., κατά τη διάρκεια του σταδίου 2, δεν είναι σημαντικά διαφορετικό όταν το pH του διαλύματος είναι χαμηλό[9]. Κατά συνέπεια, μπορεί να υποτεθεί ότι η προσβολή θα προχωρήσει με έναν τρόπο που περιγράφεται από αυτό το μοντέλο.

Στο βήμα 2, ο γύψος και ο ετρινγκίτης αρχίζουν να σχηματίζονται στις περιοχές κοντά στην επιφάνεια. Η ζώνη επιφάνειας του κονιάματος, όπου ο επεκτατικός γύψος και ετρινγκίτης έχουν διαμορφωθεί, συμπεριφέρεται όπως ένα δέρμα που προσπαθεί να επεκταθεί. Εντούτοις, ο όγκος του κονιάματος από κάτω, που είναι χημικά αμετάβλητο, προσπαθεί να αντισταθεί σε αυτήν την διόγκωση. Κατά συνέπεια, όπως περιγράφεται στο βήμα 3, μια επακόλουθη συμπιεστική δύναμη παράγεται στην περιοχή επιφάνειας, ενώ ο όγκος του κονιάματος υποβάλλεται στις διατμητικές δυνάμεις. Αυτό αναγκάζει τις ρωγμές να εμφανιστούν στο εσωτερικό του κονιάματος, όπως φαίνεται στο βήμα 4.

Προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή θεικού νατρίου

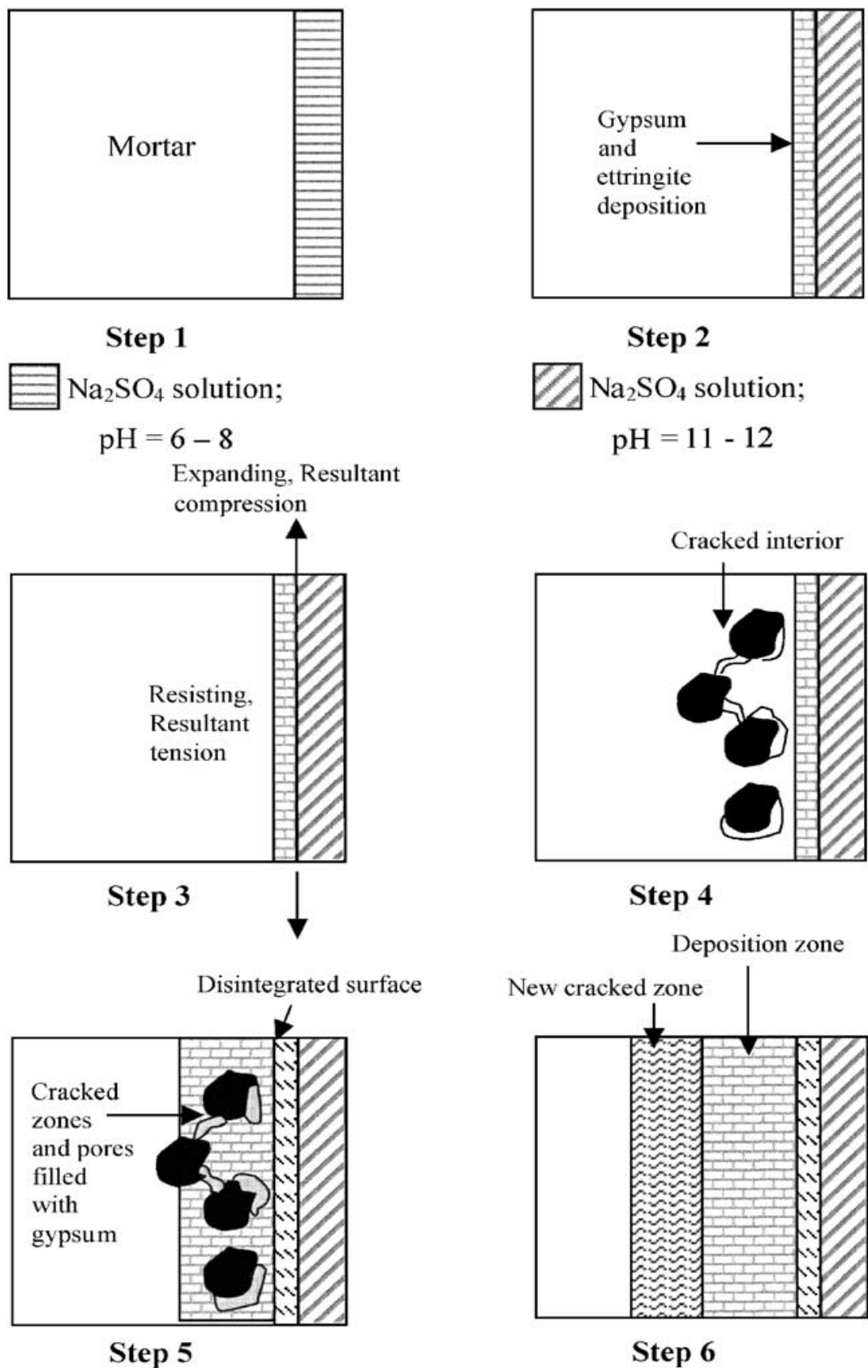
Με το πέρασμα του χρόνου, η ζώνη επιφάνειας επιδεινώνεται λόγω της συνεχής διείδυσης του διαλύματος. Όταν το διάλυμα είναι σε θέση να φθάσει στις ραγισμένες εσωτερικές ζώνες, αντιδρά με τα προϊόντα ενυδάτωσης και οδηγεί στην απόθεση των προϊόντων προσβολής μέσα στις ρωγμές, καθώς επίσης και στην πάστα. Ο γύψος αποτίθεται πρώτιστα στις ρωγμές και στα κενά, επειδή αυτά παρέχουν τις καλύτερες περιοχές για πυρήνωση. Ως εκ τούτου, όπως φαίνεται στο βήμα 5, μια νέα περιοχή μέσα στο κονίαμα γίνεται η ζώνη της απόθεσης. Αυτή η περιοχή προσπαθεί έπειτα να διογκωθεί, προκαλώντας τις επακόλουθες διατμητικές δυνάμεις στο εσωτερικό του κονιάματος. Οι νέες ρωγμές εμφανίζονται έπειτα στις εσωτερικές ζώνες. Σε αυτή τη φάση (βήμα 6), υπάρχουν τρεις ευδιάκριτες ζώνες μέσα στην κονίαμα -η αποσυντιθέμενη επιφάνεια, η ζώνη της απόθεσης των προϊόντων προσβολής, και η εσωτερική ραγισμένη ζώνη που είναι χημικά αμετάβλητη. Η αποσυντεθειμένη ζώνη επιφάνειας είναι επίσης επιρρεπής στο σχηματισμό θυμασίτη, επειδή το διάλυμα θεικού άλατος έχει μια άμεση πρόσβαση στο αποασβεστοποιημένο C-S-H και τον ετρινγκίτη σε αυτήν την περιοχή. Η προσβολή προχωρεί έτσι σε ένα σταθερό ποσοστό έως ότου εμφανίζεται μια πλήρης αποσύνθεση του δείγματος.

Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης διαλύματος στον προτεινόμενο μηχανισμό

Η βασική επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ήταν να μειωθεί η περίοδος επαγωγής πριν από την αρχή της γρήγορης διόγκωσης στο στάδιο 2. Σε όρους του προτεινόμενου μηχανισμού, ο σχηματισμός του γύψου και του ετρινγκίτη στο βήμα 2 επιταχύνθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας [6]. Το ποσοστό διόγκωσης πέρα από την περίοδο επαγωγής ήταν ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία. Μια πρόσθετη επίδραση της θερμοκρασίας ήταν η αλλαγή στη χημική φύση της επίθεσης. Οι συνθήκες κατά τη διάρκεια της προσβολής στους 40°F συνέβαλαν στο σχηματισμό του θυμασίτη. Μεγάλες περιοχές κοντά στην

επιφάνεια του κονιάματος στους 40°F μετατράπηκαν σε θωμασίτη σαν αποτέλεσμα της απευθείας προσβολής στο C-S-H.

Ωστόσο, ο σχηματισμός του θωμασίτη δεν ανιχνεύθηκε μέχρι και μετά 21 από εβδομάδες βύθισης. Η βασική επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του διαλύματος ήταν μια αύξηση στο ποσοστό διόγκωσης μετά από την περίοδο επαγωγής, δηλ., στο στάδιο 2 [6]. Το μήκος της αρχικής περιόδου δεν άλλαξε. Αυτό υπονοεί ότι η αρχική απόθεση προϊόντων για όλες τις συγκεντρώσεις εμφανίστηκε σε παρόμοιο επίπεδο. Το ποσοστό διόγκωσης πρέπει να αφορά τη διαδικασία στο βήμα 5, όπου οι ραγισμένες ζώνες στο εσωτερικό του κονιάματος παίρνουν γεμίζουν από τα προϊόντα προσβολής, πρώτιστα τη γύψο. Εντούτοις, σχεδόν κανένας σχηματισμός γύψου δεν παρατηρήθηκε για τα διαλύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό δείχνει ότι τα αρχικά προϊόντα που κατατίθενται πρέπει να είναι ετρινγκίτης. Η απόθεση ετρινγκίτη μέσα στην πάστα και τα κενά επιβεβαιώθηκε από το SEM [7]. Τα διαλύματα με χαμηλή συγκέντρωση δεν προκάλεσαν μεγάλη αποσύνθεση των ζωνών επιφάνειας. Στα πλαίσια του προτεινόμενου μηχανισμού, αυτό θα μπορούσε πιθανώς να οφείλεται σε ένα μειωμένο ποσοστό φθοράς στο βήμα 5.



Σχήμα 15. Προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή θειικού νατρίου

Επιπτώσεις της χρησιμοποίησης των προσμίξεων επάνω στον προτεινόμενο μηχανισμό

Το κιτρικό άλας νατρίου είναι μια αποτελεσματική πρόσμιξη επιβράδυνσης για το σκυρόδεμα. Επιβραδύνοντας τη διάλυση του ασβεστίου από τις μη ενυδατωμένες ενώσεις τσιμέντου, προκαλείται μια καθυστέρηση του συνόλου και το πρώιμο κέρδος αντοχής του σκυροδέματος. Όταν το κιτρικό νάτριο χρησιμοποιήθηκε ως πρόσμιξη, σε μια προσπάθεια να τροποποιηθεί η συνήθεια κρυσταλλικής αύξησης του γύψου, η φθορά στα κονιάματα που υποβλήθηκαν στην προσβολή θεικού άλατος μειώθηκε. Οι έρευνες στη μικροδομή που χρησιμοποίησαν τη δευτεροβάθμια απεικόνιση ηλεκτρονίων [7] δεν εμφάνισαν οποιεσδήποτε προφανείς διαφορές στη μορφολογία του γύψου στα κονιάματα με και χωρίς κιτρικό νάτριο. Εντούτοις, τα αποτελέσματα από την ανάλυση DSC [7] προτείνουν ότι η κατανάλωση του CH επιβραδύνθηκε παρουσία του κιτρικού νατρίου. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση καθυστέρησης του κιτρικού νατρίου. Δεδομένου ότι ο γύψος σχηματίζεται από μια επεξεργασία από το CH-διαμέσω διαλύματος- και το διάλυμα προσβολής θεικού άλατος, ο σχηματισμός του γύψου επιβραδύνθηκε. Κατά συνέπεια, οποιαδήποτε μίξη που προκαλεί την καθορισμένη καθυστέρηση με την επιβράδυνση του διαλύματος του ασβεστίου μπορεί να είναι αποτελεσματική στην επιβράδυνση του ποσοστού προσβολής θεικού άλατος. Σε όρους του προτεινόμενου μηχανισμού, ο σχηματισμός του γύψου και του ετρινγκίτη στη ζώνη επιφάνειας στο βήμα 2 επιβραδύνονται παρουσία του κιτρικού νατρίου.

Οι μελέτες μικροδομής έδειξαν ότι η έκταση της απόθεσης γύψου και ετρινγκίτη ήταν πράγματι μικρότερη έναντι στα κονιάματα PC χωρίς κιτρικό νάτριο.

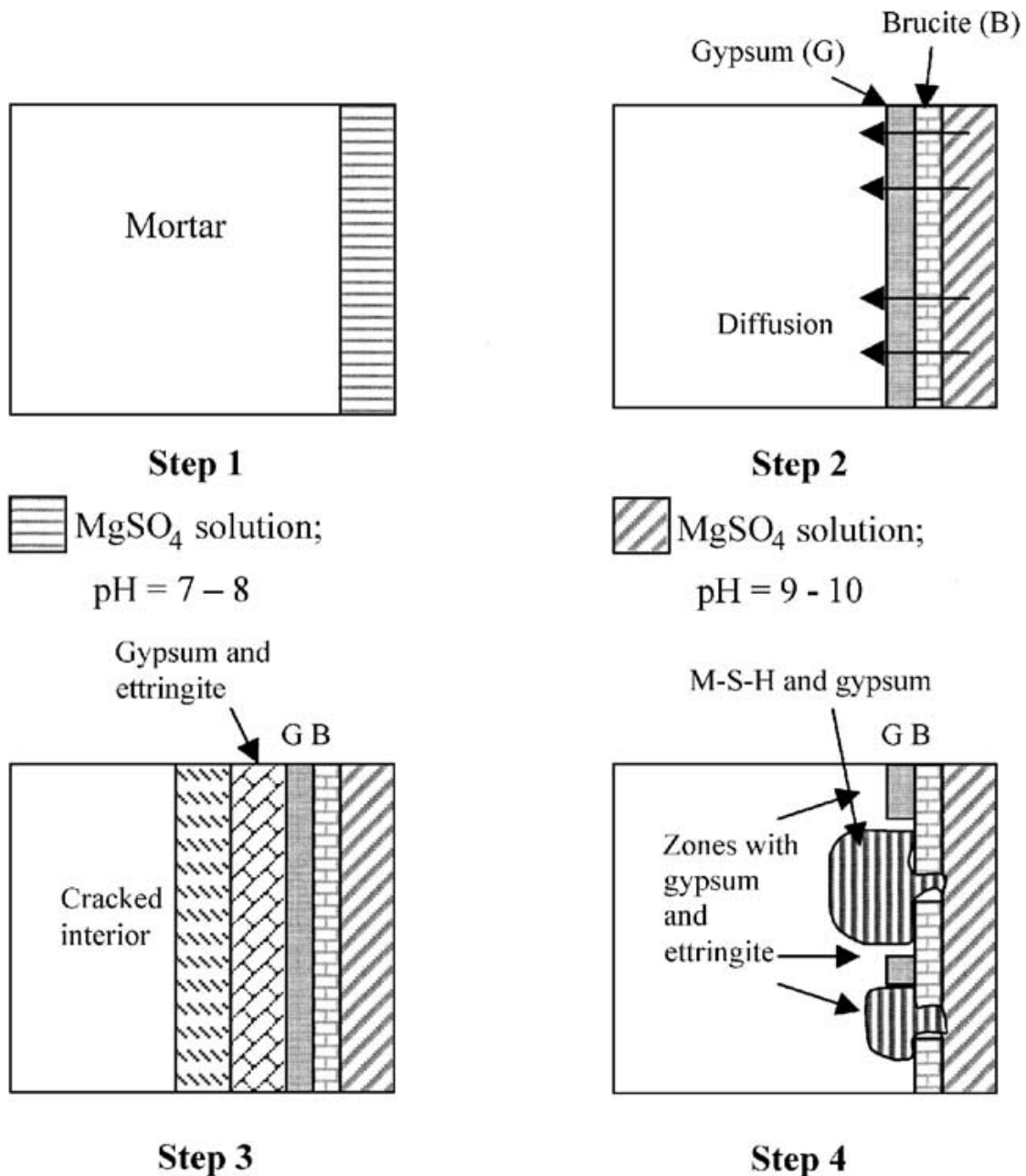
Οι προσμίξεις ορυκτών έχουν επιπτώσεις στην αντίδραση με δύο τρόπους. Κατ' αρχάς, λόγω της δυνατότητά τους να χαμηλώσουν τη διαπερατότητα του συστήματος κονιάματος, η διείσδυση του διαλύματος θεικού άλατος στο κονίαμα επίσης μειώνεται. Δεύτερον, λόγω της κατανάλωσης του CH από την ποζολανική αντίδραση, ο σχηματισμός του γύψου μειώνεται (στο βήμα 2 του μηχανισμού). Αν και αυτά τα αποτελέσματα απεικονίζουν αυτό που είναι ήδη γνωστό για τη χρησιμοποίηση των προσμίξεων ορυκτών σε μία προσπάθεια να μειωθούν τα αρνητικά αποτελέσματα της προσβολής θεικού νατρίου, είναι ουσιαστικό να δουν τα αποτελέσματά τους με την προοπτική του προτεινόμενου μηχανισμού.

II) Προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή θειικού μαγνησίου

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή θειικού μαγνησίου έχει παρουσιαστεί στο σχηματικό διάγραμμα στο **Σχήμα 16**. Το βήμα 2 αντιπροσωπεύει την αρχική κατάσταση της διαδικασίας, όταν το δείγμα κονιάματος ακριβώς εισάγεται σε ένα διάλυμα θειικό μαγνησίου που έχει pH 7-8. Μέσα σε λίγα λεπτά από την εισαγωγή του δείγματος, το pH αλλάζει μεταξύ 9 και 10. Ένα στρώμα βρουσίτη (υδροξείδιο μαγνησίου $Mg(OH)_2$, ή MH) γρήγορα διαμορφώνεται στην επιφάνεια του δείγματος λόγω της αντίδρασης του CH με το διάλυμα. Το στρώμα βρουσίτη συνοδεύεται συχνά από ένα στρώμα γύψου που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της ίδιας αντίδρασης στο εσωτερικό του στρώματος βρουσίτη. Αυτό απεικονίζεται στο βήμα 2. Μετά από το σχηματισμό αυτών των στρωμάτων επιφάνειας, τα διαλύματα θειικού άλατος διαπερνούν το εσωτερικό του κονιάματος με διάχυση. Αυτός είναι ο λόγος για τη σταθερή αύξηση του ποσοστού επιδείνωσης που παρατηρείται στο θειικό μαγνήσιο και την απουσία μιας αιχμηρής αύξησης στο ποσοστό διόγκωσης.

Ο σχηματισμός της γύψου και του ετρινγκίτη (που αποσυντίθεται στο δευτερογενή γύψο σε ένα μεταγενέστερο στάδιο) στις περιοχές κοντά στην επιφάνεια οδηγεί στη διόγκωση. Άλλη μια φορά, χρησιμοποιώντας την ίδια αναλογία του διογκούμενου δέρματος όπως στην περίπτωση του θειικού νατρίου, οι ρωγμές δημιουργούνται στις εσωτερικές αμετάβλητες ζώνες του κονιάματος, όπως απεικονίζονται στο βήμα 3.

Το επίπεδο επιδείνωσης που παρατηρείται στο θειικό μαγνήσιο, από την άποψη της οπτικά παρατηρηθείσας φυσικής επιδείνωσης και της μετρούμενης διόγκωσης, δεν είναι τόσο υψηλό όσο στο θειικό νάτριο. Η παρουσία του σχετικά στεγανού στρώματος επιφάνειας βρουσίτη αποτελεί τη μειωμένη διείσδυση του διαλύματος θειικού άλατος στα κονιάματα. Εντούτοις, το στρώμα βρουσίτη μπορεί ολοκληρωτικά να χωριστεί σε διάφορα μέρη λόγω της διόγκωσης του κονιάματος και της συνεχής διάχυσης του διαλύματος. Μόλις καθιερωθούν τα κανάλια ροής μέσω του στρώματος του επιφανειακού βρουσίτη, μια άμεση προσβολή του C-S-H μπορεί να εμφανιστεί. Ως αποτέλεσμα της προσβολής στο C-S-H, ο σχηματισμός του M-S-H και της δευτερογενούς γύψου πραγματοποιούνται. Αυτή η διαδικασία εμφανίζεται στο βήμα 4. Η τελευταία αποτυχία του κονιάματος εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της απώλειας αντοχών και ακεραιότητας λόγω του μετασχηματισμού της πάστας στο M-S-H.



Σχήμα 16. Προτεινόμενος μηχανισμός για την προσβολή θειικού μαγνησίου

Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης διαλύματος στον προτεινόμενο μηχανισμό

Μια αύξηση στη θερμοκρασία ή τη συγκέντρωση του διαλύματος προσβολής αναγκάζει το ποσοστό διάχυσης να αυξηθεί. Ως εκ τούτου, η απόθεση των προϊόντων προσβολής κάτω από το διπλό στρώμα γύψου-βρουσίτη (σύμφωνα με το βήμα 3) θα επιταχυνόταν, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ή η συγκέντρωση. Κατά συνέπεια, η γενική επιδείνωση του

κονιάματος, λόγω της μετατροπής του C-S-H στο M-S-H, επίσης επιταχύνεται.

Το αυξανόμενο ποσοστό σχηματισμού των προϊόντων προσβολής και η εκτενής μετατροπή της πάστας επιφάνειας στο M-S-H παρατηρήθηκαν πράγματι με την ανίχνευση της μικροσκοπίας ηλεκτρονίων. Η ποσότητα βρουσίτη που διαμορφώνεται στην επιφάνεια βρέθηκε να εξαρτάται από τη θερμοκρασία της αποθήκευσης. Μια αύξηση στη θερμοκρασία αποθήκευσης συνοδεύθηκε από ένα υψηλότερο ποσό σχηματιζόμενου βρουσίτη. Εντούτοις, η αύξηση στο ποσό βρουσίτη δεν ήταν αρκετά σημαντική για να προκαλέσει οποιοσδήποτε διαφοροποιήσεις στην επιδείνωση, σε όρους ποσοστού διόγκωσης, και την παρατηρηθείσα ζημία στο SEM.

Επιπτώσεις της χρησιμοποίησης των προσμίξεων επάνω στον προτεινόμενο μηχανισμό

Η χρήση του κιτρικού νατρίου παρήγαγε αποτελέσματα παρόμοια με εκείνα που παρατηρήθηκαν στα δείγματα που εκτέθηκαν στο θειικό νάτριο. Η διάλυση του Ca^{2+} καθυστέρησε, και κατά συνέπεια, ο σχηματισμός βρουσίτη και γύψου εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια μιας πιο μεγάλης περιόδου. Δεδομένου ότι το πάχος του στρώματος βρουσίτη συνεχίζει να αυξάνεται ως αποτέλεσμα του συνεχούς σχηματισμού βρουσίτη, η διάχυση των θεικών αλάτων γίνεται όλο και περισσότερο δύσκολη. Κατά συνέπεια, η επιδείνωση που παρατηρήθηκε στα κονιάματα με το κιτρικό νάτριο ήταν πολύ χαμηλότερη από την επιδείνωση που παρατηρήθηκε στα κανονικά (με καμία μίξη) κονιάματα.

Όταν οι προσμίξεις ορυκτών χρησιμοποιούνται, η ποζολανική αντίδραση οδηγεί στην κατανάλωση του CH. Κατά συνέπεια, το ποσό βρουσίτη που σχηματίζεται σε αυτά τα κονιάματα είναι πολύ μικρότερο απ' ό,τι στα κονιάματα PC. Δεδομένου ότι το πάχος του στρώματος βρουσίτη κυριαρχεί στην ευκολία της διάχυσης των ιόντων θεικού άλατος, η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει γρηγορότερα όταν χρησιμοποιούνται οι μίξεις ορυκτών. Η διάχυση των ιόντων θεικού άλατος πέρα από το στρώμα βρουσίτη (στο βήμα 2) είναι γρηγορότερη. Η ευκολότερη διάχυση οδηγεί σε μια γρηγορότερη άμεση προσβολή του C-S-H (ή του βήματος 4) και μιας επιταχυνόμενης επιδείνωσης λόγω του σχηματισμού του M-S-H και του δευτερογενούς γύψου. Η αρνητική επίπτωση των ορυκτών μίξεων κατά τη διάρκεια της προσβολής θεικού μαγνησίου αντισταθμίζεται συχνά από τη μειωμένη διαπερατότητα και την πύκνωση που προκαλούνται από τη χρήση τους. Αυτό απαιτεί τον προσδιορισμό της βέλτιστης δόσης αυτών των ορυκτών μίξεων.

Τα αποτελέσματα από αυτήν την έρευνα προτείνουν μια ποσοτικά προσδιορίσιμη σύνδεση μεταξύ των φυσικών ιδιοτήτων και των τροποποιήσεων μικροδομής. Στην περίπτωση της προσβολής από τα

διαλύματα θειικού νατρίου, με κάποια πρόσθετη ανάλυση του βάθους των τριών ζωνών που διαμορφώνονται σε οποιοδήποτε δεδομένο στάδιο της προσβολής, η ακριβής μοντελοποίηση της προσβολής μπορεί να εκτελεσθεί. Για αυτόν το λόγο, οι μελέτες μικροδομής πρέπει να πραγματοποιηθούν εκτός από τις μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων σε προοδευτικές ηλικίες, που αρχίζουν αμέσως μετά από έναν χρόνο από τη βύθιση των δειγμάτων. Χρησιμοποιώντας τις πληροφορίες για τα βάθη των διάφορων ζωνών, οι στρατηγικές επισκευής μπορούν να καθοριστούν.

Προκειμένου να δημιουργηθεί ένα αξιόπιστο μοντέλο για την αποτυχία κατά τη διάρκεια της προσβολής θειικού άλατος, περισσότερα κριτήρια πρέπει να αξιολογηθούν. Παραδείγματος χάριν, όταν υποβάλλεται το κονίαμα ή το σκυρόδεμα στην ξήρανση και σε κύκλους ύγρανσης, η κρυστάλλωση του άλατος μπορεί να προσθεθεί στον κίνδυνο στις ζώνες επιφάνειας. Η εντοπισμένη διόγκωση που προκαλείται από την κρυστάλλωση άλατος μπορεί να οδηγήσει σε μια γρηγορότερη αποσύνθεση της ζώνης επιφάνειας. Οι καταστάσεις μερικής εμβάπτισης μπορούν επίσης να είναι δυσνόητες να μοντελοποιηθούν, δεδομένου ότι οι βαθμίδες συγκέντρωσης μπορούν να δημιουργηθούν στη διεπιφάνεια αέρα-διαλύματος.

Αυτά τα μοντέλα έχουν δημιουργηθεί βασισμένα στα πειράματα με δείγματα κονιάματος. Η παρουσία μεγάλων χονδροειδών συνόλων μπορούν να έχουν μια περιοριστική επίδραση στη διόγκωση που πρέπει να ποσοτικοποιηθεί. Το ποσοστό επιδείνωσης θα μειωνόταν ενδεχομένως παρουσία του περιορισμού που προσφέρεται από τα χονδροειδή σύνολα. Η επίδραση μεγέθους δειγμάτων πρέπει επίσης να εξεταστεί για να μοντελοποιηθεί επιτυχώς η διαδικασία προσβολής θειικού άλατος.[6,7]

III.9. Δευτερογενής ετρινγκίτης

A. Σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη (DEF)

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας και κυρίως τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει πολλές συζητήσεις γύρω από τον «καθυστερημένο σχηματισμό ετρινγκίτη». Ανεξάρτητα από τον πραγματικό ρόλο του ετρινγκίτη στη διαδικασία, αυτός ο όρος έφτασε να είναι συνώνυμος με τη δηλητηριώδη διαστολή του σκυροδέματος που μπορεί να συμβεί μετά τη σκλήρυνση σε υψηλές θερμοκρασίες και εν συνεχεία σε έκθεση σε υγρασία. Ο συσχετισμός της διαστολής με τον ετρινγκίτη προέρχεται από τις ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Δεν παρατηρείται σχηματισμός ετρινγκίτη αμέσως μετά τη σκλήρυνση σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από τους 65°C) και

- Οι κρύσταλλοι ετρινγκίτη συνήθως σχηματίζουν ομάδες γύρω από ένα συσσωμάτωμα ατόμων στο σκυρόδεμα που έχει διασταλλεί.

Παρόλη αυτή την προσοχή, έχουν υπάρξει σχετικά λίγες περιπτώσεις στις οποίες αυτό το φαινόμενο αναγνωρίστηκε καθαρά ως συνεισφέρον στην υποβάθμιση. Από αυτές τις λίγες περιπτώσεις, κάποιες περιελάμβαναν σιδηροδρομικούς συνδέσμους, μια πολύ απαιτητική εφαρμογή στην οποία το προκατασκευασμένο σκυρόδεμα υπόκειται σε επαναλαμβανόμενο κυκλικό φορτίο και έκθεση σε κάθε είδους καιρικές συνθήκες. Κάποιες από τις πρώτες περιπτώσεις καταγράφηκαν στη Δυτική Γερμανία στις αρχές του 1980. Μια εμπειριστατωμένη μελέτη από το VDZ συμπέρανε ότι οι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για τα προβλήματα ήταν ένας γρήγορος κύκλος παραγωγής με μικρό χρόνο προσκλήρυνσης πριν την εφαρμογή θερμότητας και υψηλές θερμοκρασίες σκυροδέματος κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Σαν αποτέλεσμα αυτής της μελέτης, επιβλήθηκαν στη Γερμανία όρια για το μικρότερο χρόνο προσκλήρυνσης του σκυροδέματος και τη μέγιστη θερμοκρασία του σκυροδέματος κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης (60°C για σκυρόδεμα που εκτείνεται εξωτερικά). Από την εφαρμογή αυτού του κώδικα πρακτικής δεν υπήρξαν άλλα παρόμοια προβλήματα. Η ενοχοποίηση της σκλήρυνσης με θερμότητα στην υποβάθμιση των σιδηροδρομικών συνδέσμων σε άλλες χώρες, όπως η Φινλανδία, η Νότια Αφρική, η Αυστραλία είναι αμφιλεγόμενη, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις υπήρχε σύγχυση στο ρόλο που έπαιζε η αλκαλοπυριτική αντίδραση. Παρόλα αυτά σε όλες τις περιπτώσεις ο έλεγχος των θερμοκρασιών της σκλήρυνσης και η αποφυγή των ενεργών συσσωματωμάτων έλυσαν το πρόβλημα. Οι σιδηροδρομικοί σύνδεσμοι από σκυρόδεμα στις περισσότερες χώρες έχουν πολύ καλές αντοχές.

Μια από τις περισσότερο μελετημένες περιπτώσεις υποβάθμισης σιδηροδρομικών συνδέσμων συνέβη στα βορειοανατολικά των ΗΠΑ. Σε αυτή την περίπτωση η αλκαλοπυριτική αντίδραση ήταν υπεύθυνη για τη μεγαλύτερη ζημιά. Σποραδικά, η παρουσία κενών με ετρινγκίτη γύρω από συσσωματώματα έδειξε ότι και η σκλήρυνση με θερμότητα μπορεί να ευθύνεται για τη διαστολή. Αυτό το φαινόμενο έγινε αντιληπτό αποκλειστικά σε συνδέσμους που είχαν υποστεί σκλήρυνση και έδειξαν έναν ισχυρό συσχετισμό με την αρχική θέση των συνδέσμων στην παραγωγή πάνω από το τελείωμα των σωλήνων που χρησιμοποιούνταν για την εισαγωγή ατμού. Έχει ειπωθεί ότι η εμφάνιση κενών με ετρινγκίτη γύρω από συσσωματώματα στους συνδέσμους κατά τη σκυροδέτηση πριν το Σαβ/κο αποδεικνύει ότι αυτή η μορφή φθοράς μπορεί ακόμα να συμβεί και σε συνδέσμους που δεν έχουν σκληρυνθεί με ατμό. Παρόλα αυτά, αυτό δεν είναι σωστό. Είναι κοινή πρακτική ότι οι σύνδεσμοι που καλουπώνονται τις Παρασκευές δεν σκληραίνονται με ατμό καθώς η φυσική σκλήρυνση κατά τη διάρκεια του

σαββατοκύριακου τους επιτρέπει να αναπτύξουν ικανοποιητική δύναμη. Παρόλα αυτά έχει βρεθεί ότι αυτό οδήγησε σε προβλήματα ξεκαλουπώματος και συνεπώς η σκλήρυνση με ατμό χρησιμοποιήθηκε για όλους τους συνδέσμους, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που καλουπώνονταν τις Παρασκευές.

Είναι γενικά παραδεκτό ότι ο καθυστερημένος σχηματισμός του ετρινγκίτη συνδέεται άρρηκτα με μια θερμοκρασία υψηλή κατά τη διάρκεια της πήξης του τσιμέντου και της σκλήρυνσης του σκυροδέματος. Οι διαφορετικές προδιαγραφές ορίζουν τη μέγιστη θερμοκρασία, την ελάχιστη περίοδο προετοιμασίας, το ποσοστό αύξησης της θερμοκρασίας και την ταχύτητα της ψύξης για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος σχηματισμού καθυστερημένου ετρινγκίτη.

Πρόσφατες εργασίες έδειξαν ότι ο καθυστερημένος σχηματισμός του ετρινγκίτη και της διαστολής που ακολουθεί μπορούν να λάβουν χώρα και μέσα σε σκυρόδεμα που δεν θερμαίνεται στο εξωτερικό, δηλαδή που θερμαίνεται μόνο από την θερμότητα της ενυδάτωσης.

Πολλές έρευνες απέδειξαν την επίδραση διαφορετικών παραγόντων όπως της σύνθεσης του σκυροδέματος, της διαδικασίας κατασκευής και των συνθηκών έκθεσης στη διαδικασία, στο καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη και τη διαστολή. Ωστόσο, στους κώδικες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, το θερμικό ιστορικό και η μέγιστη θερμοκρασία δεν συνδέονται φανερά με το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιείται αλλά ούτε και με τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη σύνθεση του σκυροδέματος (αναλογία W/C, περιεκτικότητα σε περιεχόμενο αέρα, κ.ά). Οι έρευνες έδειξαν ότι τα τσιμέντα σε αυξημένη αρχική αντίσταση είναι πιο ευαίσθητα στο καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη από το κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ, που έχει αντίσταση στα θειικά.

Επίσης, τα τσιμέντα που κατασκευάζονται έχοντας μια κατάλληλη περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα, σκουριά, πυριτική παιπάλη ή απανθρακωμένη άργιλο (μετακαολίτης), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μικρύνουν τη διαστολή που οφείλεται στο καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη.

Επιπλέον, η διαστολή εξαιτίας του καθυστερημένου σχηματισμού του ετρινγκίτη μπορεί να μειωθεί και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις να εξαλειφθεί, χρησιμοποιώντας τον αέρα που κυκλοφορεί. Αυτός ο παράγοντας και η αναλογία W/C δεν λαμβάνονται υπόψη από τις σύγχρονες προδιαγραφές για το καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη.

Η ποικιλία των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν τη διαστολή που προκαλείται από το καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη, δείχνει την αναγκαιότητα να αναπτυχθεί μια ολιστική

πειραματική μέθοδος για την εκτίμηση του κινδύνου διαστολής. Οι μέθοδοι που προτείνονται ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- Μαθηματικά μοντέλα όπου ο κίνδυνος διαστολής υπολογίζεται συνήθως από την χημική σύσταση του τσιμέντου,
- Μικροδομικές αναλύσεις της σύνθεσης των ενυδατώσεων μετά την θερμική επεξεργασία και
- Μετρήσεις της διαστολής μετά τη θερμική επεξεργασία.

B. Χημεία του δευτερογενούς ετρινγκίτη (DEF)

Η χημεία των ένυδρων ουσιών του θειαργίλικού ασβεστίου στην καθαρή του μορφή καθώς επίσης και κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του C_3A , παρουσία γύψου, ασβεστόλιθου, αλίτη, αλκαλικού υδροξειδίου και αλκαλικών θεικών αλάτων σε θερμοκρασίες μέχρι και αυτή που βράζει το νερό, παρουσιάζει ετρινγκίτη με ένα μη στοιχειομετρικό ποσό θεικού άλατος.

Ο δευτερογενής ετρινγκίτης είναι υπεύθυνος για τις φθορές που παρατηρούνται στα κονιάματα και το σκυρόδεμα ως αποτέλεσμα της διόγκωσης που αποδίδεται στον ανασχηματισμό του ετρινγκίτη, χωρίς εξωτερικό ανεφοδιασμό θεικών αλάτων. Η διόγκωση είναι σημαντική στα δείγματα που επεξεργάζονται με θερμότητα πάνω από $70^{\circ}C$ και που στη συνέχεια υποβάλλονται σε μια μόνιμη ή διακοπτόμενη υγρή αποθήκευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μπορεί να αρχίσει μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας σε συμπαγές σκυρόδεμα λόγω της θερμότητας της ενυδάτωσης. Από την άλλη, η διόγκωση αυτή γίνεται ασήμαντη με μεγάλης διάρκειας επεξεργασία στη θερμοκρασία βρασμού του νερού, επιβραδύνεται από την υγρή αποθήκευση μετά από τη θερμική επεξεργασία και περιορίζεται από την αποθήκευση σε διάλυμα αλκαλικού υδροξειδίου.

Ο σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη συσχετίζεται με τον τύπο των αδρανών στο σκυρόδεμα, όπου ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ της πάστας του τσιμέντου και των αδρανών ανθρακικού άλατος φαίνεται να προκαλεί μικρότερες διογκώσεις σε σχέση με εκείνα στα οποία τα αδρανή δημιουργούν πιο αδύνατους δεσμούς με το τσιμέντο όπως ο χαλαζίας. Τα χαρακτηριστικά του τσιμέντου παίζουν έναν σημαντικό ρόλο στο DEF, δεδομένου ότι η ευαισθησία του τσιμέντου με θεικά στην διόγκωση, είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή για το πλούσιο σε C_3A τσιμέντο. Επίσης μεγαλύτερη λεπτότητα στο τσιμέντο ευνοεί την διόγκωση. Γενικά θεωρείται ότι ο καθοριστικός παράγοντας για το DEF συνδέεται με τη συγκέντρωση του θεικού άλατος στο τσιμέντο, υποθέτοντας ότι καμία μόλυνση θεικού άλατος δεν είναι παρούσα στα αδρανή του αντίστοιχου κονιάματος ή σκυροδέματος. Ένα θερμικά

επεξεργασμένο κονίαμα με αναλογία S/Ca ίση με 0,07 μπορεί να βρεθεί διογκωμένο, ενώ άλλα κονιάματα με ένα χαμηλότερο λόγο S/Ca να είναι μη διογκωμένα, και στις δύο περιπτώσεις ωστόσο, ο ετρινγκίτης μπορεί να ανιχνευτεί σε κοίλα σημεία, πόρους, κοιλότητες και ρωγμές.

Ακόμη, ισχύει ότι ο περικλείων DEF είναι μη επεκτατικός και περιέχει αβλαβή ετρινγκίτη, ακόμη και με μια περιεκτικότητα σε θειικό άλας τόσο υψηλή όσο 5%. Σε θερμοκρασία δωματίου, εντούτοις, μια επέκταση αρχίζει ως αποτέλεσμα της αργής επίθεσης των θεικών ιόντων, τα οποία φθάνουν στο συστήματα από το εξωτερικό περιβάλλον κάτω από υγρές συνθήκες.

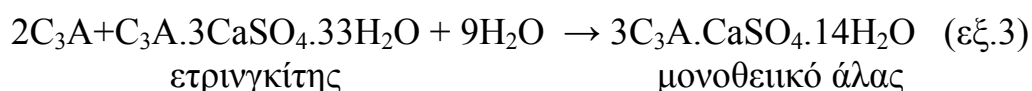
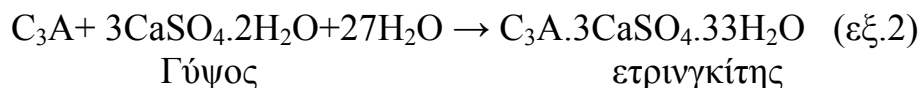
Η χημική του σύνθεση δίνεται από τον τύπο $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ και είναι βασισμένη στο φυσικό ορυκτό του ετρινγκίτη. Η κρυσταλλική του δομή, εξηγεί τη θέση των θεικών ιόντων μέσα στα κανάλια που βρίσκονται μεταξύ των στηλών που αποτελούνται από ιόντα αλουμινίου, ασβεστίου και υδροξυλίου με μόρια νερού να καλύπτουν την επιφάνεια των στηλών. Μπορεί να υπάρξει με διαφορετικό μέγεθος μορίων που κυμαίνεται από τα άμορφα κολλοειδή μόρια ως τους καλά καθορισμένους κρυστάλλους, ανάλογα με τη σύνθεση του διαλύματος και τις συνθήκες σχηματισμού.

↓	↓
<p>ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗ (EEF)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Συμβαίνει ομοιογενώς και αμέσως (μέσα σε ώρες ή μέρες) • Η σχετική επέκταση δεν προκαλεί εντοπισμένη και αποδιοργανωτική δράση μιας και συμβαίνει σε ένα φρέσκο μίγμα ή σε ένα παραμορφώσιμο σκυρόδεμα • Συμβαίνει εξαιτίας του επίγειου γύψου που αντιδρά με το αργλικό ασβέστιο της φάσης του κλίνκερ Portland ή των βασισμένων στο θειικό άλας 	<p>ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗ (DEF)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Συμβαίνει ετερογενώς και αργότερα (μετά από μήνες ή χρόνια) • Η σχετική διαστολή παράγει ρωγμές, διαχωρισμούς, και απώλεια αντοχής μιας και συμβαίνει σε ένα άκαμπτο, δύσκαμπτο, σκληροποιημένο σκυρόδεμα • Το αποτέλεσμα της φθοράς σχετίζεται με περιβαλλοντική ή την εσωτερική πηγή θεικού άλατος (προσβολή θεικού άλατος)

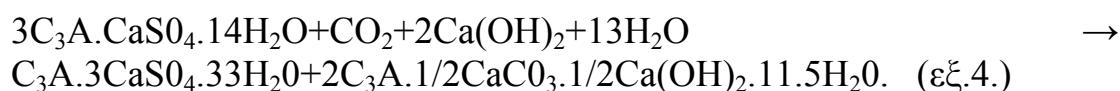
Πίνακας 7. Πρωτογενής και δευτερογενής σχηματισμός ετρινγκίτη

Γ. Αρχικές αντιδράσεις ενυδάτωσης και μηχανισμοί του σχηματισμού δευτερογενούς ετρινγκίτη στο τσιμέντο Portland

Πειράματα ενυδάτωσης που έγιναν με καθαρά συστατικά στο σύστημα $C_3A-CaSO_4 \cdot H_2O$ υποδεικνύουν ο σχηματισμός του μονοθεϊκού άλατος συμβαίνει σε δύο στάδια τα οποία μπορούν να περιγραφούν από τις εξισώσεις:



Στην περίπτωση του τσιμέντου PZ45F(C), η αντίδραση της ενυδατωμένης πάστας με το CO_2 οδηγεί στο σχηματισμό δευτερογενούς ετρινγκίτη. Αυτό μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:



Καθώς μεγάλες ποσότητες $Ca(OH)_2$ είναι παρούσες στην πάστα η αντίδραση συμβαίνει με $pH > 12$. Η μέγιστη ποσότητα του ετρινγκίτη θα σχηματιστεί εάν ο λόγος SO_3/C_3A είναι ίσος με 1. Σε ένα τσιμέντο με έλλειμμα θεικού άλατος ένα μέλος του πλήθους των στερεών διαλυμάτων μεταξύ των μονοθεϊκών και ημιθεϊκών αλάτων θα κρυσταλλοποιηθεί ,ως εκ τούτου λιγότερο SO_3 είναι διαθέσιμο για κρυσταλλοποίηση του ετρινγκίτη και περισσότερο ημιανθρακικό ή μονοθεϊκό άλας θα εμφανιστεί.

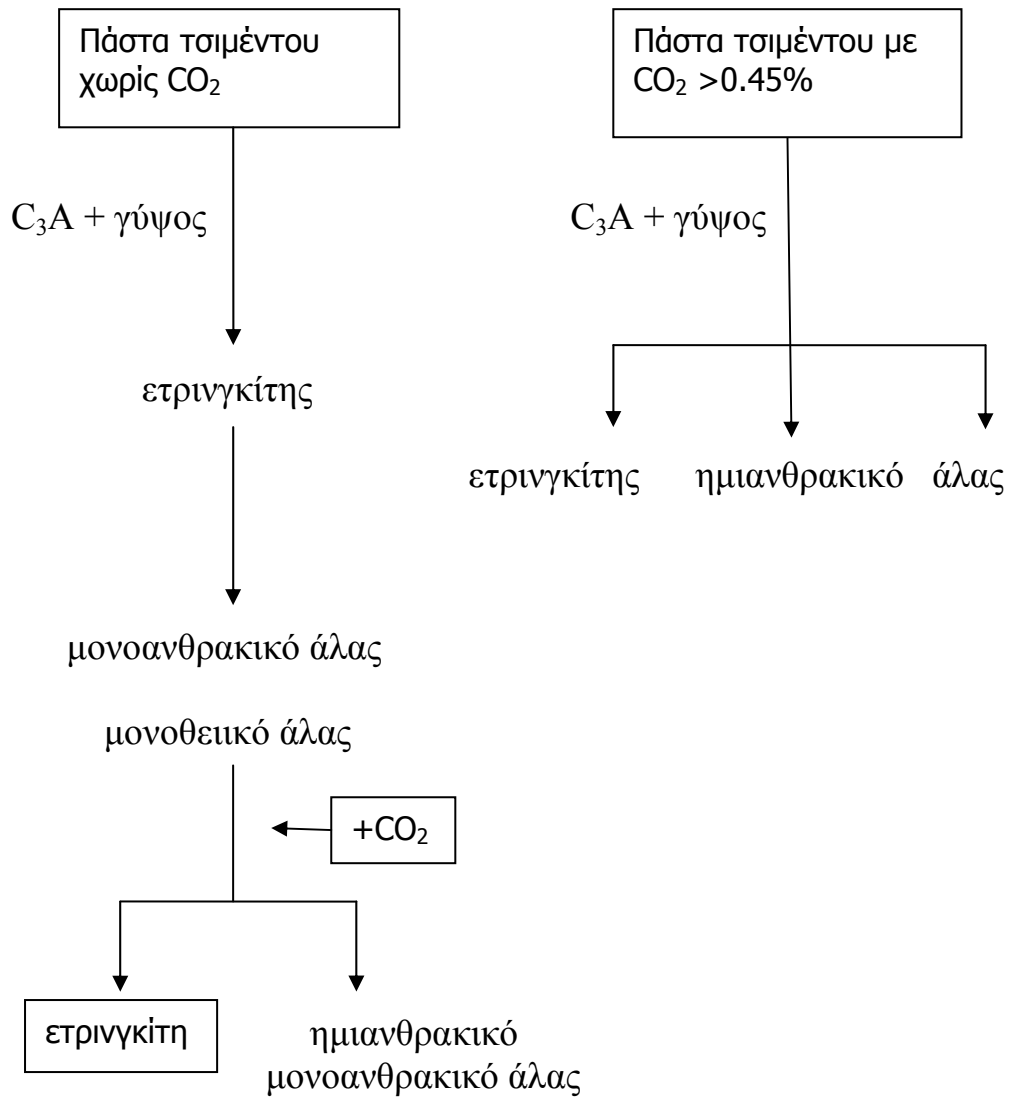
Γνωρίζοντας τις πυκνότητες των στερεών αντιδρώντων ,η αλλαγή του όγκου που συνοδεύει το σχηματισμό δευτερογενούς ετρινγκίτη στο ανοικτό σύστημα σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση 4 μπορεί να υπολογιστεί. Σε μία σκληροποιημένη πάστα χωρίς CO_2 που γίνεται με λόγο $w/c=0.45$, ένα τσιμέντο που περιέχει 12% C_3A και μοριακό λόγο $SO_3/C_3A=1$ το θεικό άλας είναι συνδεδεμένο μονοθεϊκό άλας $-14H_2O$. Εάν το μονοθεϊκό άλας έχει μετατραπεί εξ ολοκλήρου σε ετρινγκίτη και ημιανθρακικό άλας σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση η αύξηση του όγκου θα είναι κατά προσέγγιση 4%.

Για κονίαμα ή σκυρόδεμα τσιμέντου Πόρτλαντ στα οποία είναι παρόν το μονοθεϊκό άλας, ο σχηματισμός του δευτερογενούς ετρινγκίτη σύμφωνα με την εξίσωση είναι το πρώτο βήμα για την ενανθράκωση. Στο δεύτερο βήμα ιόντα CO_3^{2-} αντιδρούν με Ca σε $CaCO_3$, οι φάσεις AFm, ετρινγκίτη και C-S-H αποασβεστοποιούνται ,και τελικά το pH πέφτει στο 8.5 και πιο κάτω. Η επίδραση των συγκεντρώσεων του CO_2

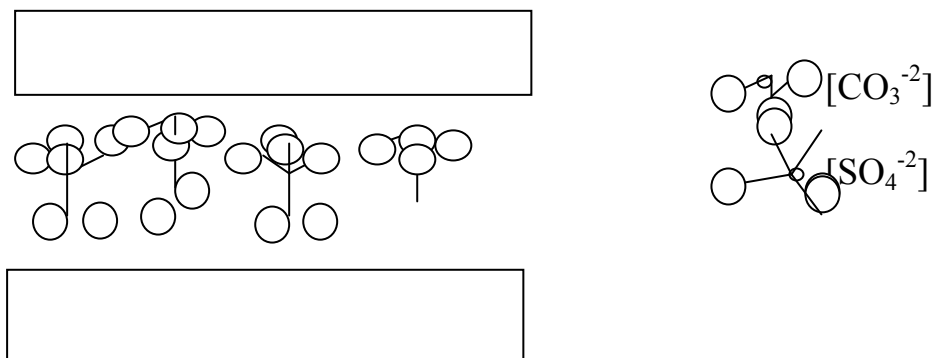
στις πάστες τσιμέντου στις αντιδράσεις ενυδάτωσης του C_3A συγκεντρώνονται στο σχήμα III.15. Δύο διαφορετικοί μηχανισμοί αντίδρασης είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό του δευτερογενούς ετρινγκίτη. Το σκυρόδεμα τσιμέντου Πόρτλαντ δέχεται προσβολή από διαλύματα που περιέχουν θειικά άλατα σύμφωνα με τη γενικά αποδεκτή άποψη. Το υδροξείδιο του αργιλίου $Al(OH_3)$ που είναι αναγκαίο, παρέχεται από το μονοθεικό, ημιανθρακικό μονοανθρακικό ή μη ενυδατωμένο αργιλικό άλας ή φάσεις φερρίτη.

Το σκυρόδεμα του τσιμέντου Portland που περιέχουν μονοθεικό άλας δέχεται επίθεση από το διοξείδιο του άνθρακα. Οι ομάδες SO_4^{-2} που βρίσκονται στο ενδιάμεσο στρώμα στην κρυσταλλική δομή του μονοθεικού άλατος αντικαθιστούνται από CO_3 . Σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση των θεικών αλάτων στο διάλυμα των πόρων αυξάνεται και ο ετρινγκίτης επανασχηματίζεται.

Και οι δύο αντιδράσεις μπορούν να συμβούν μόνο σε θερμοδυναμικά “ανοικτά” συστήματα τσιμέντου επειδή πρέπει να προστεθούν είτε διαλύματα που περιέχουν θειικά άλατα ή CO_2 και νερό. Οι συχνότητες των αντιδράσεων μπορούν να κατανοηθούν στη βάση της φάσης σταθεροποίησης των συναθροίσεων στο σύστημα $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O - C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ που εξετάζονται από τον συγγραφέα τα τελευταία χρόνια [25,31].



Σχήμα 17. Επιρροή του CO_2 στις αντιδράσεις ενυδάτωσης του C_3A στα τσιμέντα Portland



Σχήμα 18. Ανταλλαγή $[SO_4^{-2}] \leftrightarrow [CO_3^{-2}]$ στην κρυσταλλική δομή του μονοθειικού άλατος

4. Μηχανισμοί διόγκωσης

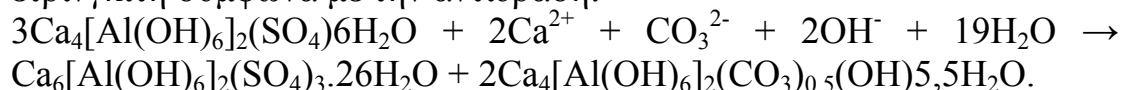
4.1 Σχηματισμός ετρινγκίτη στα σκυροδέματα

Ο ετρινγκίτης είναι ένυδρο 3-θειαργιλικό άλας τύπου $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ή με συνοπτικό τύπο $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. Αυτή η σύνθεση είναι στη σειρά των συλλεκτικών φάσεων με την ονομασία AF+(Al_2O_3 - Fe_2O_3 -tri). Σχηματίζεται από αντίδραση των ιόντων SO_4^{2-} που προέρχονται εσωτερικά ή εξωτερικά, με τα αργιλικά του τσιμέντου π.χ η αντίδραση της βάσης του γύψου $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με τον συνοπτικό τύπο ($\hat{\text{S}}\text{H}_2$) με το τριασβεστικό αργίλιο γράφεται $\text{C}_3\text{A}+3\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2+26\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$.

Η επίσης σύμφωνα με τον H.F.W.Taylor: $6\text{Ca}^{2+}+2\text{Al}(\text{OH})_4^-+3\text{SO}_4^{2-}+26\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Η αντίδραση μπορεί επίσης να παραχθεί από ένυδρα αργιλία τύπου AFm (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -mono) όπως και C_4H_{13} , το $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, το $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ή επίσης κάθε άλλου τύπου άνυδρου αργιλικού ή ένυδρου.

Ο σχηματισμός ετρινγκίτη απαιτεί την ύπαρξη μιας σχέσης $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}(\text{OH})_4^-$ αναφορικά υψηλή ($>3/2$), την παρουσία ιόντων Ca^{2+} και OH^- , καθώς και μιας επαρκούς ποσότητας νερού.

Ο ετρινγκίτης είναι φυσικό προϊόν από την ενυδάτωση των τσιμέντων. Βασικά, λόγω της πιο αργής απελευθέρωσης των ιόντων $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ συγκριτικά με αυτή των ιόντων SO_4^{2-} , ο πρωτογενής ετρινγκίτης που σχηματίζεται αρχικά είναι επαναλαμβανόμενος και μεταμορφώνεται σε $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Εντούτοις αυτός ο μετασχηματισμός δεν είναι τελικός παρά μόνο αν η σχέση $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι επαρκώς χαμηλή. Στα τσιμέντα αυτή η σχέση ποικίλει πολύ μεταξύ 0,5 και 1,0. Σε αυτή την περίπτωση σημαντικής έλλειψης σε SO_3 , το ένυδρο αργιλικό τετρασβεστικό C_4AH_{13} μπορεί να συνυπάρχει με το $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Στα σκυροδέματα, ακόμη και στις περιπτώσεις αδύναμων σχέσεων $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, το $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ παρατηρείται πιο σπάνια από τον ετρινγκίτη. Αυτό οφείλεται στη δράση του CO_2 , που με την παρουσία ιόντων Ca^{2+} και OH^- αντιδρά με το μονοθειαργιλικό άλας για να σχηματίσει ετρινγκίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



4.2 Διογκωτικός ή όχι χαρακτήρας του ετρινγκίτη

4.2.1 Παράμετροι

Σύμφωνα με τις συνθήκες σχηματισμού του, ο ετρινγκίτης:

- Δεν προκαλεί διόγκωση, έτσι λοιπόν δεν έχει βλαβερό χαρακτήρα στο μπετόν
- Προκαλεί διόγκωση, οπότε μπορεί να είναι η αιτία υποβαθμίσεων μεγαλύτερου ή μικρότερου βαθμού σε ό,τι αφορά στο μπετόν.

Ο διογκωτικός ή όχι χαρακτήρας του ετρινγκίτη εξαρτάται από τη σύνθεση του αρχικού χημικού συστήματος ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), ιδιαιτέρως του τύπου τσιμέντου (περιεκτικότητα σε αργιλικά και ασβεστόλιθο, ποσοστό αλκαλικών), της ποσότητας θεικών αλάτων (που περιέχονται μέσα ή μεταφέρονται από το εξωτερικό περιβάλλον) και της προαγωγής αντιδράσεων και υγροποίησης του συνδετικού. Οι χημικές συνθήκες μέσα στο υλικό προσδιορίζουν τις συνθήκες επίσπευσης του βαθμού υπερκορεσμού των πόρων διαλύματος, κίνηση του σχηματισμού, στην εναπόθεση των πρασινοσχιστολιθικών ιζημάτων και κατά συνέπεια το διογκωτικός ή όχι χαρακτήρα της σύνθεσης.

- ◆ **Στην πρώτη περίπτωση η μήτρα δημιουργείται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης.**

Ο σχηματισμός το ετρινγκίτη λαμβάνει χώρα ακολουθώντας μια διαδικασία διάλυσης/κατακρήμνισης από τους πόρους του διαλύματος όταν αυτή η διάλυση συμπληρώσει το όριο κορεσμού που απαιτείται. Ο ετρινγκίτης κρυσταλλοποιείται μέσα στα κενά του υλικού χωρίς να προκαλέσει διόγκωση του σκυροδέματος. Αυτό παρατηρείται κατά την σκλήρυνση των τσιμέντων Portland ή όταν έχουμε υγροποίηση των ειδικών συνδετικών όπως είναι τα τσιμέντα υπερθεικών αλάτων, ορισμένα συνδετικά ταχείας λήψης ή τα συνδετικά θειοαργιλικά άλατα όπου ο ετρινγκίτης είναι το μείζον υγρό συστατικό.

- ◆ **Στη δεύτερη περίπτωση η μήτρα έχει καταλάβει έναν ορισμένο βαθμό σκλήρυνσης.**

Σε αυτή την περίπτωση οδηγούμαστε σε μια πολύ δυνατή αποσταθεροποίηση του τοπικού χημικού συστήματος και στο σχηματισμό, σε έναν περιορισμένο χώρο, ενός ετρινγκίτη όχι καλής κρυσταλλοποίησης όπου μπορεί να αναπτύξει τοπικά υψηλές πιέσεις και να προκαλέσει διόγκωση.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί η σπουδαιότητα των αλκαλικών στις διαδικασίες διάλυσης και επανακρυστάλλωσης του ετρινγκίτη: η παρουσία αλκαλικών μέσα στους πόρους του διαλύματος του σκυροδέματος αυξάνει την ικανότητα διάλυσης του ετρινγκίτη και

μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο, κυρίως, στις περιπτώσεις όπου η δράση των θεικών αλάτων συνδέεται με την αλκαλική αντίδραση ή ακόμη στις περιπτώσεις σχηματισμού δευτερογενούς ετρινγκίτη.

4.2.2 Οι διαφορετικές θεωρίες διόγκωσης του ετρινγκίτη

Τρεις μηχανισμοί που συνδέονται λιγότερο ή περισσότερο έχουν προταθεί για να εξηγήσουν τη διόγκωση που επάγεται από τον σχηματισμό του ετρινγκίτη:

- ◆ Διόγκωση σχετική με τις πιέσεις κρυσταλλοποίησης του ετρινγκίτη
- ◆ Διόγκωση σχετική με τον κολλοειδή χαρακτήρα του ετρινγκίτη
- ◆ Διόγκωση από στερικό αποτέλεσμα

Στην περίπτωση πιέσεων κρυσταλλοποίησης, ο σχηματισμός του ετρινγκίτη εξαρτάται κατ'ουσίαν από το απόθεμα σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ του τσιμέντου, το οποίο προσδιορίζει τη διαλυτότητα του αργιλίου και του ετρινγκίτη: η διαλυτότητα των δυο συνδετικών μειώνεται σημαντικά όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο του πορώδους διαλύματος. Έτσι μέσα σε διάλυμα CaO σε 0,056 g/l μπορούμε να διαλύσουμε 0,255g ετρινγκίτη. Μέσα σε ένα διάλυμα 1,08 g/l δεν διαλύουμε περισσότερο από 0,002g, δηλαδή 130 φορές λιγότερο.

Η θεωρία κρυσταλλοποίησης προϋποθέτει ότι η διόγκωση που δημιουργείται από οποιοδήποτε άλας βρίσκεται σε σχέση με την πίεση κρυσταλλοποίησης αυτού του άλατος σε διάλυμα. Μπορεί να εκφραστεί από τον ακόλουθο τύπο: $P=(RT/V_s) \times (\log C/C_s)$ όπου:

C: συγκεντροποίηση του άλατος σε διάλυμα

Cs: συγκεντροποίηση του διαλύματος στη διάβρωση

Vs: μοριακός όγκος του άλατος

R: σταθερά των τελείων αερίων

T: απόλυτη θερμοκρασία

Στην περίπτωση του γύψου για παράδειγμα, όταν το ποσοστό υπερδιάβρωξης είναι ίσο με 2 η θεωρητική πίεση κρυσταλλοποίησης είναι της τάξεως των 28MPa. Όταν το ποσοστό υπερδιάβρωξης είναι ίσο με 50, η πίεση κρυσταλλοποίησης πολλαπλασιάζεται επί 6 περίπου (160MPa). Με τα τσιμέντα Portland, τα οποία είναι κατ'ορισμού προϊόντα που οδηγούν σε μήτρες πλούσιες σε ασβέστη, και με την παρουσία μιας επαρκούς ποσότητας C_3A , όλες οι συνθήκες συναθροίζονται ώστε, με την επαφή θεικών αλάτων εξωτερικής προέλευσης, να πραγματοποιούνται σε μικροσκοπική κλίμακα, τοπικές υπερδιαβρώξεις άκρως υψηλές σε επίπεδο κόκκων C_3A . Τέτοιες υπερδιαβρώξεις προκαλούν την γρήγορη καθίζηση ετρινγκίτη *in situ*, στο επίπεδο του αντιδραστικού πεδίου. Σε τοπική κλίμακα, η πίεση κρυσταλλοποίησης αυτού του κρυσταλλικού ετρινγκίτη θεωρείται σημαντική και θα ήταν επαρκής για να προκαλέσει

ρωγμές. Μέσα στις τσιμεντένιες μήτρες φτωχές σε ασβεστόλιθο, η διαλυτότητα του ετρινγκίτη είναι πιο υψηλή και η κρυσταλλοποίηση του μίγματος γίνεται ακολουθώντας μια διαδικασία πιο αργής καθίζησης μέσα στα διαθέσιμα διαστήματα.

Στην κολλοειδή θεωρία, οι δυνάμεις διόγκωσης προέρχονται από το ηλεκτρικό περιβάλλον των κρυπτοκρυσταλλικών μορίων του εντρινγκίτη, και μπορούν να εμφανιστούν και στα αργιλικά υλικά, αλλά υπό ορισμένες συνθήκες PH, δυνάμεις έλξης ή απώθησης. Μια τέτοια θεωρία αναπτύχθηκε από τον Mehta. Τα κολλοειδή άτομα του ετρινγκίτη τα οποία είναι ιδιαίτερα υψηλής επιφάνειας και αρνητικά φορτισμένα, προσελκύουν τα μόρια πολικού νερού που το περιβάλλουν. Η ηλεκτροστατική απώθηση προκαλεί την διόγκωση. Το φαινόμενο συνοδεύεται από μια ισχυρή απορρόφηση νερού. Οι χημικές συνθήκες αυτής της διόγκωσης δεν διαφέρουν βασικά από τις συνθήκες που δημιουργούνται για την πίεση κρυσταλλοποίησης: ο σχηματισμός του ετρινγκίτη ακολουθεί μια διαδικασία διάλυσης/ίζησης σε ένα περιορισμένο διάστημα παρουσία ασβέστη.

Σύμφωνα με μια παλιά περιγραφή του καθηγητή Henrilafuma, ο ετρινγκίτης μπορεί να προκαλέσει διόγκωση που σχηματίζεται σε στερεά κατάσταση χωρίς διάλυση. Ο μη διογκωμένος ετρινγκίτης σχηματίζεται με ίζηση από τη διάλυση. Η διόγκωση με στερικό τρόπο μπορεί ενδεχομένως να παραχθεί σε συστήματα φτωχά σε ασβέστη.

Αυτό το αποτέλεσμα εξαρτάται από την ύπαρξη φάσεων ευαίσθητων σε υγροποίηση με τρόπο διαφοροποιημένο μέσα στο ήδη σκληροποιημένο προϊόν. Ο όγκος των υγρών είναι πάντα ανώτερος του όγκου των ανυδρών από τα οποία προέρχονται, το νεοσχηματισθέν μίγμα δεν διαθέτει αναγκαίο χώρο για το σχηματισμό του και έτσι θα δημιουργήσει αυτό το χώρο με την αύξηση του εμφανισθέντος όγκου του συστήματος. Αυτό το φαινόμενο έχει καλά μελετηθεί από τον Cottin πάνω σε συστήματα τσιμέντων αργιλικών-γύψου και από το Li.

Στην πραγματικότητα, είναι αληθοφανές ότι οι τρεις μηχανισμοί που περιγράφηκαν μπορούν να γίνουν ταυτόχρονα και δεν μπορούν πραγματικά να διαχωρισθούν. Σε κάθε περίπτωση, περιορισμού και υπερκορεσμού φαίνεται να είναι βασικές παράμετροι. Η μικροσκοπική και η ιδιαίτερα η ηλεκτρονική σάρωση (SEM) επιτρέπει μια αναγνώριση διαφορετικών πρασινοσχιστολιθικών. Ωστόσο, είναι πάντα δύσκολο να συσχετίσουμε το πρασινοσχιστολιθικό που παρατηρούμε και την ιδιότητα του ετρινγκίτη εξαιτίας μετατροπών (διαλυμάτων/επανακρυσταλλοποιήσεων) που μπορεί να υποστεί το ορυκτό κατά τη διάρκεια της εξέλιξής του. Χρειάζεται ένα εξασκημένο βλέμμα, μια καλή γνώση όλων των σχετικών παραμέτρων με το υλικό και το περιβάλλον του, καθώς επίσης η βοήθεια του χημικού και του μηχανικού που θα επιστρέψουν να συνδεθούν οι εικόνες του

μικροσκοπίου με τα χημικά δεδομένα και με τη μηχανική συμπεριφορά του έργου. Μόνο αν θέσουμε σε κοινή κατάσταση αυτές τις διαφορετικές απόψεις θα μπορέσουμε να έχουμε μια διάγνωση πραγματική και σαφή.

E. Επισκόπηση δοκιμών αντοχών στις εξωτερικές επιθέσεις θεικού άλατος.

Δεν υπάρχουν τυποποιημένες δοκιμές για να αξιολογήσουμε την επαναδραστηριοποίηση των σκυροδεμάτων απέναντι σε εξωτερικές επιθέσεις θεικών αλάτων. Οι υπάρχουσες δοκιμές είναι κυρίως προσαρμοσμένες για την βελτίωση της ποιότητας των τσιμεντών. Αυτές οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε μίγμα τσιμέντου ή πολύ πιο συχνά σε κονίαμα. Η αρχή των πιο γνωστών δοκιμών περιγράφεται ακολούθως.

E.1 Δοκιμές σε δείγμα τσιμέντου

❖ Δοκιμή Anstett ή le Chatelier.

Αυτή η δοκιμή πραγματοποιείται σε καθαρό μείγμα υδροξειδίου-τσιμέντου, 14 ημερών, κονιορτοποιημένο, αναμεμιγμένο κατόπιν με γύψο (αναλογία 50/50), υγραμένου και αποσυμπιεσμένου σε σχήμα κυκλικών πλακετών διαμέτρου 8cm και ύψους 3cm. Οι κύλινδροι τοποθετούνται σε ένα κλειστό δοχείο, κλειστό από ένα χάρτινο φίλτρο βυθισμένο σε διυλισμένο νερό. Η διάμετρος των πειραματικών σωλήνων μετράται σε συγκεκριμένες προθεσμίες (28 και 90 ημέρες). Μια αύξηση ανώτερη του 1,25% ταξινομεί το τσιμέντο σαν μη ανθεκτικό στα θειικά άλατα. Αυτή η απλή δοκιμή, γρήγορη αλλά πολύ αυστηρή, πέρασε από πολλές κριτικές και δεν δίνει πάντα μια σωστή ταξινόμηση των τσιμεντών. Ωστόσο σεβόμενοι την αυστηρότητα του τεστ, τα τσιμέντα προσφέρουν μια πολύ καλή αξιοπιστία αντοχής σε επιθέσεις θεικών αλάτων.

❖ Δοκιμή Mehta.

Οι δοκιμές πραγματοποιούνται με μικρούς κυλίνδρους καθαρού μείγματος με αναλογία υψηλή E/C και προετοιμάζονται προσθέτοντας ένα μίγμα προενυδατωμένου τσιμέντου. Οι κύλινδροι διαμέτρου 11mm και μήκους 22mm διατηρούνται μια ημέρα σε θερμοκρασία 20°C και υγρή ατμόσφαιρα, κατόπιν 13 ημέρες σε θερμοκρασία 40°C και σχετική υγρασία 100%. Βυθίζονται στη συνέχεια σε ένα διάλυμα 4% Na₂SO₄ με σταθεροποιημένο PH. Η αντοχή στη συμπίεση των μετράται μετά από 28 ή/και 90 μέρες καταβύθισης. Το κριτήριο της μη αντοχής στα θειικά άλατα είναι μια απώλεια μηχανικής αντοχής 25% σε σχέση με την αντοχή των κυλίνδρων στο τέλος της μελέτης στους 40°C.

E.2 Δοκιμές σε κονιάματα

❖ *Δοκιμή Koch-Steinegger.*

Η δοκιμή πραγματοποιείται σε πρίσματα 10x10x60mm κονιάματος 1:2:2 (τσιμέντο: ψιλή άμμος: χοντρή άμμος ακολουθώντας τη νόρμα DIN 1164) διαλυμένα με ένα E/C=0,6. Μετά από προκαταρκτική διατήρηση 21 ημερών μέσα σε διυλισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες είναι βυθισμένοι 56 ημέρες ή περισσότερες σε ένα διάλυμα Na₂SO₄ 4,4%. Η θερμοκρασία της δοκιμής είναι 20⁰C. Το PH του διαλύματος σταθεροποιείται στο 7 με την προσθήκη θεικού οξέος. Η αντοχή σε κάμψη μετράται σε δεδομένες προθεσμίες και συγκρίνεται με αυτή των πρισμάτων που διατηρούνται σε διυλισμένο νερό. Με την προϋπόθεση ότι οι δοκιμές πραγματοποιούνται με μεγάλη λεπτομέρεια, αυτή μέθοδος επιτρέπει μια καλή ταξινόμηση των τσιμέντων.

❖ *Γερμανική μέθοδος λεγόμενη «επίπεδα πρίσματα».*

Αυτή η μέθοδος, που είναι μια παραλλαγή της προηγούμενης μεθόδου, συνίσταται στη μηνιαία μέτρηση της επιμήκυνσης των πρισμάτων κονιάματος 10x40x160mm, προετοιμασμένα και μεταχειρισμένα στις ίδιες συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το κριτήριο αντοχής στα θειικά άλατα είναι μια επιμήκυνση κατώτερη του 0,005% σε 3 μήνες.

❖ *Norme ASTM C 1012-95a.*

Η δοκιμή εφαρμόζεται σε όλα τα τσιμέντα. Γίνεται σε πρίσματα κονιάματος 25x25x285mm σύνθεσης: τσιμέντο/άμμος 1/2,75 και σχέσης E/C=0,485. Μετά από το ξεκαλούπωμα σε 24 ώρες, τα δοκίμια είναι βυθισμένα σε κορεσμένο ασβεστόνερο στους 23⁰C μέχρι να επιτευχθεί μια αντοχή σε συμπίεση τουλάχιστον 20MPa. Σε αυτό το στάδιο, τα πρίσματα βυθίζονται σε ένα διάλυμα με 50g/l Na₂SO₄ σε 23⁰C. Οι μετρήσεις επιμηκύνσεως πραγματοποιούνται σε 1,2,3,4,8,13 και 15 εβδομάδες. Εάν σε 15 εβδομάδες παρατηρηθεί μια συνεχόμενη επιμήκυνση, οι ακόλουθες μετρήσεις πραγματοποιούνται σε 1,6 και 12 μήνες.

❖ *Norme ASTM C 452-95.*

Η δοκιμή εφαρμόζεται αποκλειστικά σε τσιμέντα χωρίς προσθήκες. Πραγματοποιείται σε δοκιμαστικό σωλήνα κονιάματος 25x25x285mm και σύνθεσης τσιμέντο και γύψος: άμμος = 1:2,75. Γύψος προστίθεται κατά τη διάλυση σε ικανή ποσότητα για να πετύχουμε μια περιεκτικότητα σε SO₃ 7% σε μάζα κονιάματος. Η σχέση νερό/τσιμέντο και γύψος είναι 0,485. Ο κύκλος διατήρησης είναι ο ακόλουθος: φροντίδα σε υγρό ντουλάπι 22-23 ώρες σε 23⁰C, βύθιση στο νερό 30 λεπτά πριν τη πρώτη μέτρηση επιμήκυνσης και τέλος βύθιση στο νερό

σε 20⁰C. Οι πρώτες μετρήσεις επιμήκυνσης πραγματοποιούνται σε 24 ώρες, 14 κα 28 ημέρες, κατόπιν κάθε 28 ημέρες μέχρι το τέλος της δοκιμής.

❖ ***Norme AFNOR NFP 18_837.***

Προϊόντα στύλωσης ή και σφράγιση με βάση την υδραυλική. Δοκιμή συμπεριφοράς στο θαλάσσιο νερό ή/και στο υψηλής περιεκτικότητας σε θειικά άλατα ύδωρ. Η δοκιμή πραγματοποιείται σε πρίσματα φυσιολογικού κονιάματος 2χ2χ16cm και διατηρημένα 28 ημέρες μέσα σε νερό 20⁰C μετά το ξεκαλούπωμα (1 ημέρα). Τα πρίσματα βυθίζονται στη συνέχεια σε διάλυμα MgSO₄.7.H₂O σε g/l. Μετρήσεις επιμήκυνσης πραγματοποιούνται κάθε μήνα και συγκρίνονται με μετρήσεις επιμήκυνσης πραγματοποιούμενες σε μια σειρά πρισμάτων διατηρημένων μέσα στο νερό.

❖ ***Άλλες δοκιμές σε κονίαμα.***

Άλλες διαφορετικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται συχνά στα εργαστήρια. Μπορούμε για παράδειγμα να αναφέρουμε τις πραγματοποιούμενες δοκιμές στο CERILH όπου δοκιμαστικοί σωλήνες 4χ4χ16cm φυσιολογικού κονιάματος βυθίστηκαν σε διαφορετικά διαλύματα θειικού άλατος ποικίλων συγκεντρώσεων (θειική σόδα, μαγνήσιο, ασβέστιο). Πιο πρόσφατα μια σημαντική καμπάνια δοκιμών πραγματοποιήθηκε από το ATILH πάνω σε δοκιμαστικούς σωλήνες κονιάματος 2χ2χ16cm των οποίων μερικοί περιείχαν κεντρικό οπλισμό. Ένα από τα βασικά συμπεράσματα αυτής της καμπάνιας ήταν ότι εκεί όπου δοκιμαστικοί σωλήνες εξοπλισμένοι παρέμεναν σταθεροί, δοκιμαστικοί σωλήνες μη εξοπλισμένοι μπορούσαν να φανερώσουν διογκώσεις σχετικά σημαντικές. Τούτο πιστοποιεί τη σχετικότητα των πληροφοριών παρμένες από μια δοκιμή σε κονίαμα σε σχέση με αυτό που θα μπορούσε να παρατηρηθεί στο σκυρόδεμα εργασίας.

E.3 Το τεστ του Dugan

Στην αρχή, η δοκιμή που προτάθηκε από τους Dugan & Scott είχε σαν στόχο την εκτίμηση ενός σκυροδέματος έναντι της αλκαλικής αντίδρασης. Τα πρώτα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διόγκωση των σκυροδεμάτων κατά τη διάρκεια της δοκιμής ήταν συνδεδεμένη με το σχηματισμό ετρινγκίτη. Στη συνέχεια αυτή η δοκιμή προτάθηκε για να επικυρώσει τύπους σκυροδέματος έναντι του σχηματισμού δευτερογενούς ετρινγκίτη. Αυτή η δοκιμή πραγματοποιείται σε δοκιμαστικούς κυλινδρικούς σωλήνες διαμέτρου 25mm και ύψους 50mm. Βασίζεται σε μια διαδοχή φάσεων έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία (82⁰C) και σε μια φάση βύθισης στο νερό.

E.4 Η δοκιμή του Fu

Η δοκιμή που προτείνεται από τον Fu διαφέρει από αυτή του Dugan στη θερμοκρασία και στη διάρκεια των φάσεων στεγνώματος, στις διαστάσεις των δοκιμαστικών σωλήνων και τη φύση του διαλύματος συντήρησης. Αυτή η δοκιμή στοχεύει να προσδιορίσει τη δύναμη διόγκωσης ενός κονιάματος με βάση το τσιμέντο Portland. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε δοκίμια κονιάματος διαστάσεων 25x25x160mm οι οποίοι είναι αρχικά διατηρημένοι σε υγρό χώρο για 1 ώρα και σε θερμοκρασία 23⁰C. Έπειτα υφίστανται δύο θερμικές μεταχειρίσεις .

- Η πρώτη για 12 ώρες σε 95±1,7⁰C ακολουθούμενης από μια βύθιση σε νερό για 6 ώρες σε θερμοκρασία 23⁰C.
- Η δεύτερη σε 24 ώρες σε 85±1,7⁰C

Η αρχική μέτρηση των διαστάσεων των δοκιμίων πραγματοποιείται πριν το στέγνωμα σε θερμό αέρα (κλίβανος). Η καθυστέρηση μιας ώρας, συνοδευόμενη από την ωρίμανση των κονιαμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει σαν στόχο να αυξήσει την ποσότητα ιόντων θεικού αλατος που διαμορφώνονται στην επιφάνεια των C-S-H.

Η δεύτερη θερμική μεταχείριση επιτρέπει την επιτάχυνση των διαδικασιών διόγκωσης. Στη συνέχεια αυτών των κύκλων, τα δείγματα διατηρούνται σε κορεσμένο διάλυμα ασβεστόνευρου στους 23⁰C. Η διόγκωση των κονιαμάτων μετράται κάθε 7 ημέρες. Το κατώτατο όριο που συγκροτείται είναι 0,04% διόγκωση μετά από 42 ημέρες καταβύθιση.

E.5 Η δοκιμή των Stark & Bollman

Αυτή η δοκιμή είναι πιο περίπλοκη από αυτές που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Το πρωτόκολλο που υιοθετείται έχει σαν αντικείμενο να αναπαραγάγει κυκλικές συνθήκες σε θερμοκρασία και υγρασία που πλησιάζουν τις πραγματικές. Το εγχείρημα περιλαμβάνει κυρίως φάσεις παγώματος και ξεπαγώματος και ξεχωρίζει από τις άλλες δοκιμές για την απουσία παρατεταμένης βύθισης. Η σύγκρουση των κύκλων του παγώματος/ξεπαγώματος δεν είναι αμελητέα και φαίνεται δύσκολο να διαχωρίσουμε την συμβολή της στην ρηγματοποίηση από αυτήν του σχηματισμού ετρινγκίτη πάνω σε μετρημένες διογκώσεις.

Χαρακτηριστικές φωτογραφίες ετρινγκίτη

Παρατίθενται μερικές χαρακτηριστικές φωτογραφίες ετρινγκίτη η οποίες έχουνε παρθεί απο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.



Σχήμα 19. Λεπτές βελόνες πρωτογενούς ετρινγκίτη μη διογκωτικού
Χαρακτήρα



Σχήμα 20. Λεπτές βελόνες πρωτογενούς ετρινγκίτη σε τσιμέντο μικρής
ηλικίας. Κρύσταλλος $Ca(OH)_2$ αποτίθεται σε κυψελίδες στην επιφάνεια των
κόκκων του τσιμέντου



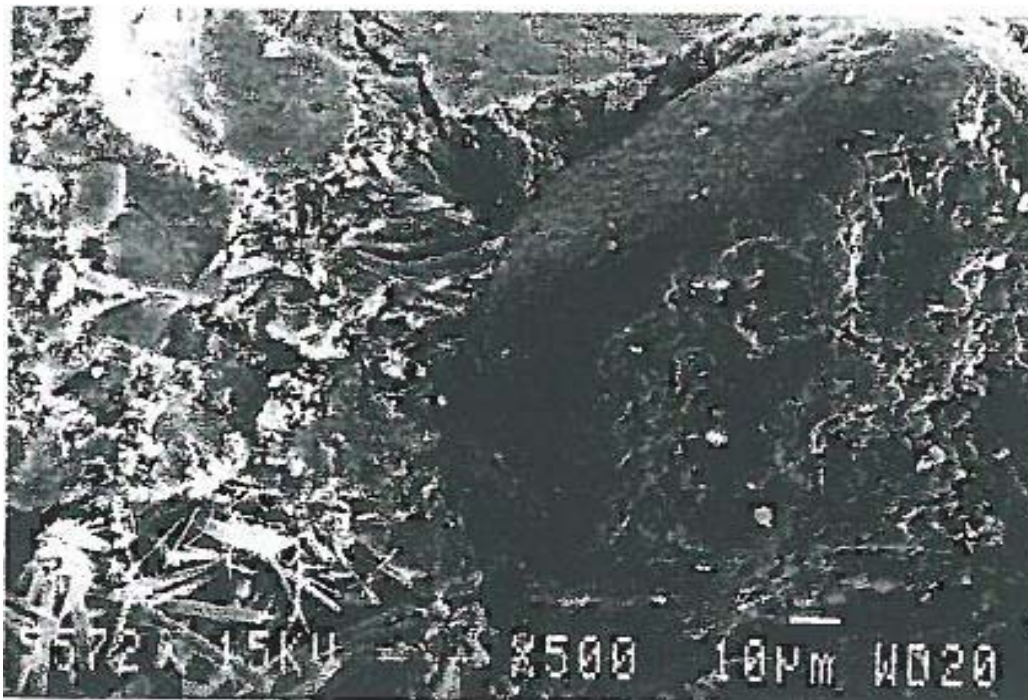
Σχήμα 21. Εξάπλωση επανακρυσταλλωμένου δευτερογενούς ετρινγκίτη, μέσα σε πορώδες του μπετόν, ως αποτέλεσμα επίθεσης θεικών



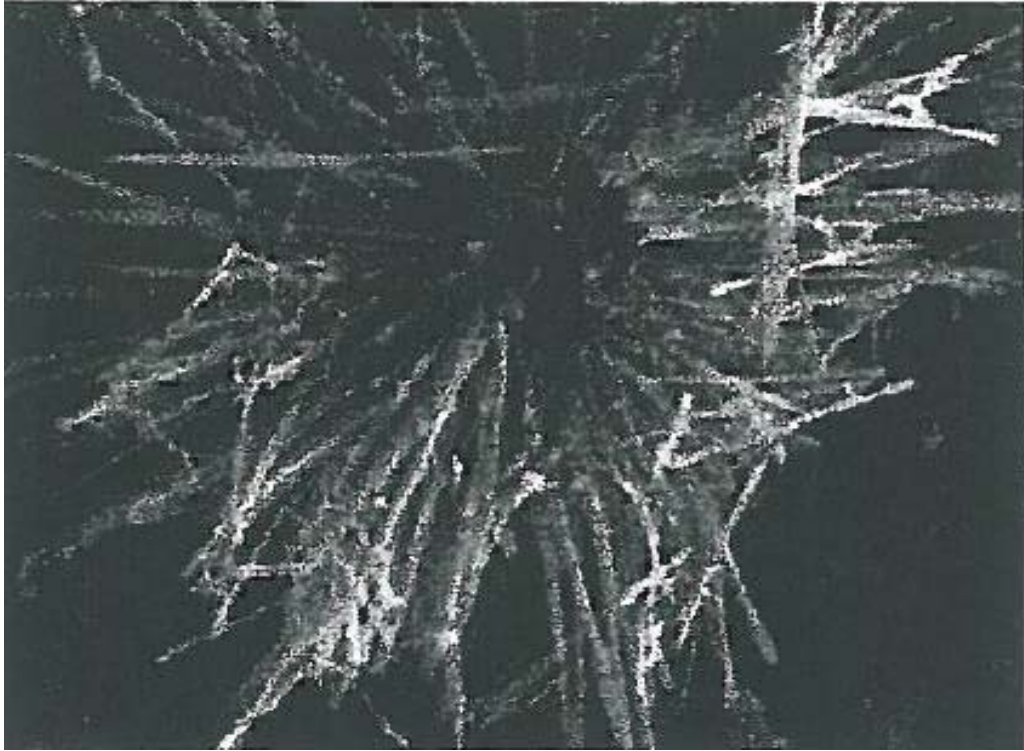
Σχήμα 22. Δευτερογενής ετρινγκίτης, μη διογκωτικού χαρακτήρα, σε ένα πόρο του μπετόν.



Σχήμα 23. Περίβλημα δευτερογενούς ετρινγκίτη μη διογκωτικού χαρακτήρα σε αποτύπωμα κόκκου. Επανακρυστάλλωση κατά την πυρόλυση των κόκκων/πάστας.



Σχήμα 24. Επανακρυστάλλωση δευτερογενούς ετρινγκίτη κατά την επάφη του με κόκκο άμμου πυριτίου.



Σχήμα 25. Δευτερογενής ετρινγκίτης. Μερική επανακρυστάλλωση σε μια ζώνη “ραγίσματος” κατά το σχηματισμό ετρινγκίτη διογκωτικού χαρακτήρα.



Σχήμα 26. Επανακρυστάλλωση δευτερογενούς ετρινγκίτη.



Σχήμα 27. Υπερμεγέθης διάγκωση δευτερογενούς ετρινγκίτη.



Σχήμα 28. Υπερμεγέθης διάγκωση δευτερογενούς ετρινγκίτη κατά την επίθεση θεικών.



Σχήμα 29. Βελόνες ετρινγκίτη και εξαγωνικές πλακέτες χλωροαργιλικού ασβεστίου μέσα σε μπετόν που βρίσκεται σε θαλάσσιο περιβάλλον.

ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του σχηματισμού δευτερογενούς ετρινγκίτη, λόγω της εξωτερικής επίδρασης θεικών ιόντων και της θερμοκρασίας, στο λευκό τσιμέντο. Η μελέτη αφορά τη διόγκωση δειγμάτων λευκού τσιμέντου τύπου CEM II 32,5 με υποκατάσταση ασβεστολίθου 0% και 15% σε διάρκεια συντήρησης 90 ημέρες σε κορεσμένο διάλυμα υδρασβέστου και σε διάλυμα 5% θεικού νατρίου. Η μελέτη επικεντρώνεται σε μετρήσεις θλιπτικής αντοχής καθώς και σε αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X (XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση ακτίνων X (EDAX), με φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR) , με θερμική ανάλυση (DTG) καθώς και με ποροσιμετρία υδραργύρου.

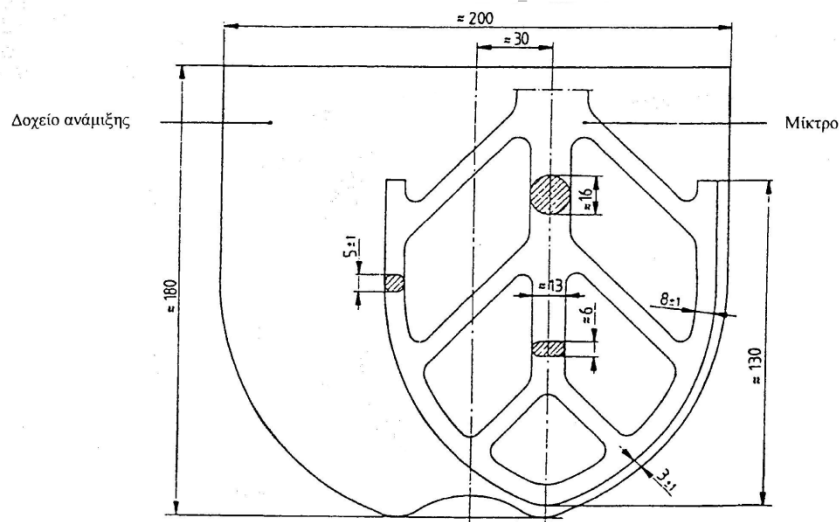
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- Παραγωγή λευκού τσιμέντου με 0 και 15%, ασβεστόλιθο
- Παρασκευάστηκαν κονιάματα σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ-EN 196-1.
- Τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 90 ημέρες :
 - α) στους 20°C εντός διαλύματος κορεσμένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
 - β) στους 50°C εντός διαλύματος κορεσμένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - γ) στους 50°C εντός διαλύματος 5% θεικού νάτριου.
- Καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής γινόταν μέτρηση της διόγκωσης των κονιαμάτων με χρήση συσκευής μικρομέτρου.
- Μετρήθηκαν οι αντοχές σε θλίψη στις 28, 56 και 90 ημέρες σύμφωνα με το EN 196-1.
- Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και στις ανωτέρω ηλικίες πραγματοποιήθηκε οπτικός έλεγχος με χρήση διάταξης οπτικού ελέγχου Heine Delta 20® LED Illuminated Loupe 10x για παραλαβή εικόνων.
- Επιφανειακά δείγματα μελετήθηκαν με:
 - ✓ Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)
 - ✓ Θερμιδοβαρυμετρία (TG)
 - ✓ Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)
 - ✓ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)
 - ✓ Ποροσιμετρία υδραργύρου.

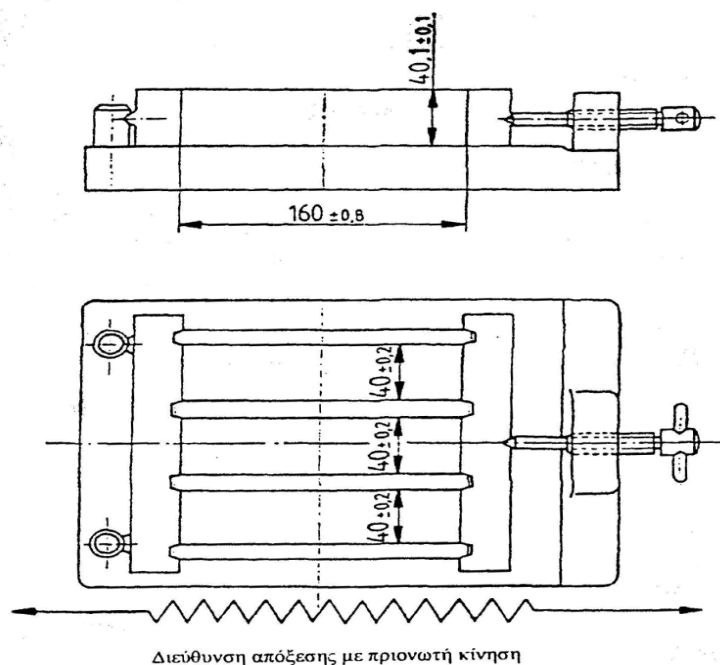
Μηχανικές Αντοχές

Οι μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1. Η μέθοδος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των αντοχών σε θλίψη πρισματικών δοκιμίων διαστάσεων 40mm × 40mm × 160mm. Οι συσκευές που απαιτούνται για τη διαδικασία αυτή, όπως φαίνονται στα παρακάτω σχήματα :



Διαστάσεις σε χιλιοστόμετρα

Σχήμα 30. Αναμικτήρας



Διαστάσεις σε χιλιοστόμετρα

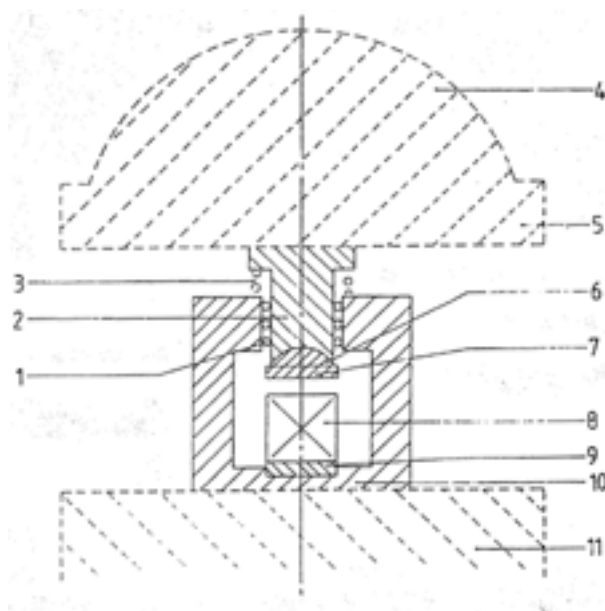
Σχήμα 31. Καλούπι

	Περιστροφή (min^{-1})	Πλανητική κίνηση (min^{-1})
Χαμηλή ταχύτητα	140±5	62±5
Υψηλή ταχύτητα	285±5	125±10

Πίνακας 8. Ταχύτητες Μίκτρου

Συσκευή συμπίκνωσης με κρούση, η οποία αποτελείται από μια ορθογώνια τράπεζα, η οποία με τη βοήθεια ενός έκκεντρου ανυψώνεται και αφήνεται να πέσει ελεύθερα από ύψος ($15,0 \pm 0,3$) mm.

Μηχανή δοκιμής αντοχής σε θλίψη, η οποία αποτελείται από ένα υδραυλικό έμβολο, ένα κατακόρυφο άξονα, στο τέλος του οποίου υπάρχει μία πλάκα, το κάτω μέρος της οποίας είναι σφαιρικό. Με τη βοήθεια της παραπάνω διάταξης εφαρμόζεται φόρτιση στο κέντρο του δοκιμίου με ρυθμό (2400 ± 200) N/s, μέχρι τη θραύση του δοκιμίου, κατά την οποία καταγράφεται το συγκεκριμένο φορτίο. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και μια ιδιοσυσκευή μηχανής δοκιμής θλίψης όπως αυτή στο σχήμα 4.



Σχήμα 32. Τυπική ιδιοσυσκευή δοκιμής αντοχής σε θλίψη

1: Ένσφαιροι τριβείς, **2:** Διάταξη ολίσθησης, **3:** Ελατήριο επιστροφής, **4:** Σφαιρική άρθρωση της μηχανής, **5:** Πάνω πλάκα της μηχανής, **6:** Σφαιρική άρθρωση της ιδιοσυσκευής, **7:** Πάνω πλάκα της ιδιοσυσκευής, **8:** Δοκίμιο, **9:** Κάτω πλάκα, **10:** Κάτω πλάκα της ιδιοσυσκευής, **11:** Κάτω πλάκα της μηχανής

Για την παρασκευή του κονιάματος χρειάστηκαν :

- Πρότυπη πυριτική άμμος CEN
- Τσιμέντο
- Απιονισμένο νερό

Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής βήματα :

- ◆ **Παρασκευή κονιάματος :** κάθε ομάδα τριών δοκιμίων παρασκευάζεται από 450 g τσιμέντο, 1350 g άμμο και 225 ml νερό. Πραγματοποιείται ανάμιξη σε μίκτρο.
- ◆ **Παρασκευή δοκιμίων :** το κονίαμα που παρασκευάζεται στρώνεται στα καλούπια με τη βοήθεια ειδικού ελάσματος. Στη συνέχεια συμπυκνώνεται το πρώτο στρώμα με 60 κρούσεις και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το δεύτερο στρώμα. Το καλούπι απομακρύνεται από την τράπεζα κρούσης και αφαιρείται η περίσσεια με μεταλλική ράβδο. Κατ'αυτό τον τρόπο, παρασκευάζονται τα δοκίμια από κάθε είδος.
- ◆ **Συντήρηση των δοκιμίων :** Πάνω στο καλούπι τοποθετείται μια γυάλινη πλάκα και στη συνέχεια αυτό εισάγεται σε υγρό θάλαμο για 24h. Τα δοκίμια που έχουν επιλεγεί για δοκιμές θραύσης 24h, ξεκαλουπώνονται και οδηγούνται στην αντίστοιχη συσκευή, ενώ τα υπόλοιπα, μετά το ξεκαλούπωμα, βυθίζονται σε νερό θερμοκρασίας $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ μέσα σε κατάλληλες δεξαμενές. Απ' αυτές απομακρύνονται 15 min πριν την αντίστοιχη δοκιμή. Οι δοκιμές αντοχών πραγματοποιούνται στις 1, 2, 7, 28 και 90 ημέρες.
- ◆ **Μέτρηση αντοχών σε θλίψη :** Η αντοχή σε θλίψη διεξάγεται στα δύο μισά μέρη του κάθε πρίσματος, που είναι θραυσμένα με κατάλληλο τρόπο. Τα πρίσματα αυτά κεντράρονται επί των πλακών της μηχανής και αυξάνεται ομαλά το φορτίο με ρυθμό $(2400 \pm 200) \text{ N/s}$ καθ' όλη τη

διάρκεια της φόρτισης, έως ότου γίνει η θραύση του δοκιμίου. Η αντοχή σε θλίψη R_c σε N/mm² υπολογίζεται ως εξής:

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

όπου : R_c αντοχή σε θλίψη σε N/mm²

F_c το μέγιστο φορτίο στο σημείο θραύσης σε N

1600 = 40mm × 40mm , η επιφάνεια των πλακών σε τετραγωνικά χιλιοστά.

♦ **Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση εξωτερικών θεικών ιόντων**

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ατμόλουτρο 50 °C, στο οποίο έχει προστεθεί και διάλυμα 5% σε θεικό νάτριο. Το pH του ατμόλουτρου παραμένει σταθερό και έχει τιμή 14 καθ' όλη τη διάρκεια της κατεργασίας. Σκοπός είναι να μετρηθεί η αντοχή των δειγμάτων αυτών σε αυτή τη θερμοκρασία και στην επίθεση των εξωτερικών θεικών ιόντων. Τα δείγματα μάρτυρες διατηρούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20°C μέσα σε ασβεστόνερο. Η τιμή pH και στην περίπτωση αυτή είναι σταθερή και ίση με 14.

♦ **Κατεργασία στους 50 °C με την επίδραση $Ca(OH)_2$**

Τα δείγματα υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία στους 50°C για 90 ημέρες. Τοποθετούνται σε ατμόλουτρο θερμοκρασίας 50°C στο οποίο έχει προστεθεί υδράσβεστος ($Ca(OH)_2$). Το pH διατηρείται σταθερό και έχει τιμή 14.

Κάθε εβδομάδα γίνεται οπτική αξιολόγηση και μετριέται η μάζα και η διόγκωση όλων των δειγμάτων. Οι μετρήσεις διαρκούν 90 ημέρες και τα αποτελέσματα καταγράφονται σε διαγράμματα με τη βοήθεια του excel.

Μέτρηση της μάζας γίνεται με αναλυτικό ζυγό ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων (**Σχήμα 33**)



Σχήμα 33. Αναλυτικός ζυγός

Η μέτρηση της διόγκωσης γίνεται με μικρόμετρο Toni Technic GmbH in Germany (Σχήμα 34). Για να γίνει η μέτρηση, πρέπει αρχικά έχοντας τοποθετημένο το ξύλινο δοκίμιο, η ένδειξη να είναι μηδέν. Στη συνέχεια τοποθετούμε το προς μέτρηση δοκίμιο και αφού το περιστρέψουμε κάποιες φορές, η ένδειξη σταθεροποιείται και καταγράφεται η μέτρηση.



Σχήμα 34. Μικρόμετρο

Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιείται σε δείγματα υπό μορφή σκόνης και επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Τον ίδιο σκοπό εξυπηρετεί η μέθοδος αυτή και στην τεχνολογία του τσιμέντου, ταυτοποιώντας και εκτιμώντας ποσοτικά τις διάφορες ενώσεις που αυτό περιέχει καθώς δίνει και πληροφορίες για τη δομή κάποιων από αυτές τις ενώσεις.

Οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασομέτρου (μοντέλο RIGAKU D/MAX-III VC-3.0) για όλες τις μετρήσεις είναι οι εξής:

- Λυχνία CuK α
- Τάση λυχνίας: 40KV
- Ένταση λυχνίας: 30mA
- Ταχύτητα γωνιόμετρου: 1°/min
- Εύρος γωνιών $2\theta=5-55^\circ$

Το δείγμα για να μετρηθεί πρέπει αρχικά να θραυστεί και να λειοτριβηθεί σε αχάτη και αφού κοσκινιστεί να δώσει υπόλειμμα $R_{56\mu m}=0\%$. Αναλύσεις XRD πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δοκίμια θερμοκρασίας 20°C και 50 °C στις 90 μέρες.

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που παρουσιάζει την επιφάνεια των δειγμάτων σκανάροντας τα με μια υψηλής ενέργειας ακτίνα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα που αποτελούν το δείγμα παράγοντας τα σήματα που περιέχουν τις πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος, τη σύνθεση και άλλες ιδιότητες όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα. Χρησιμοποιώντας διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας από το οπτικό μικροσκόπιο για την παραγωγή του απαιτούμενου φωτισμού μπορεί να επιτύχει μεγεθύνσεις της τάξης των 75000. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι ανάλυσης με το SEM ανάλογα με την ακτινοβολία που μετριέται, οι πιο διαδεδομένοι είναι:

- Η ανάλυση ατομικού αριθμού όπου με την μέτρηση των ηλεκτρονίων ανάκλασης χωρίζεται το δείγμα σε ζώνες με διαφορετικό αριθμό.
- Η μορφολογική ανάλυση με παρουσίαση φωτογραφιών της επιφάνειας μέσω της ανίχνευσης των ηλεκτρονίων ανάκλασης και των δευτερευόντων ηλεκτρονίων.
- Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (energy dispersive spectroscopy) ή energy dispersive X-ray analysis (EDX) όπου μετριούνται οι εκπεμπόμενες ακτίνες X από το δείγμα και με την ανάλυσή τους με τη βοήθεια βιβλιοθηκών ακτίνων X μπορούμε να εξάγουμε ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα.
- Η φασματοσκοπία διασποράς μήκους κύματος (wavelength dispersive spectroscopy, WDS) που είναι επίσης μια τεχνική ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης του δείγματος με ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X.

Ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πραγματοποιήθηκε στα δείγματα .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Χημική ανάλυση πρώτων υλών

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης φαίνονται στον Πίνακα 9, όπου το ποσοστό του C₃A κάθε δείγματος καθορίστηκε σύμφωνα με τις εξισώσεις του Bogue.

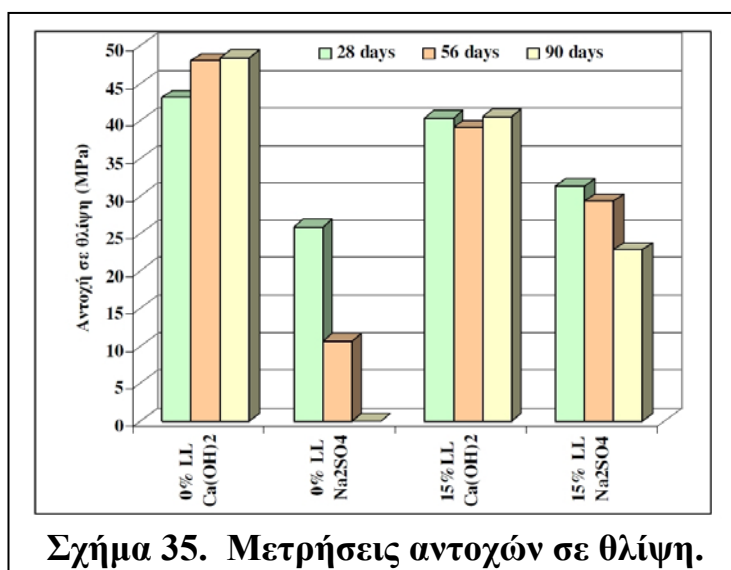
Πίνακας 9. Χημική Ανάλυση Τσιμέντων CEM II 32,5

α/α	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	LOI (%)	C ₃ A (%)
0% LL	22,65	5,32	0,25	67,46	1,01	3,30	2,1	10,0
15% LL	20,44	4,92	0,29	70,32	1,05	2,97	8,3	8,1

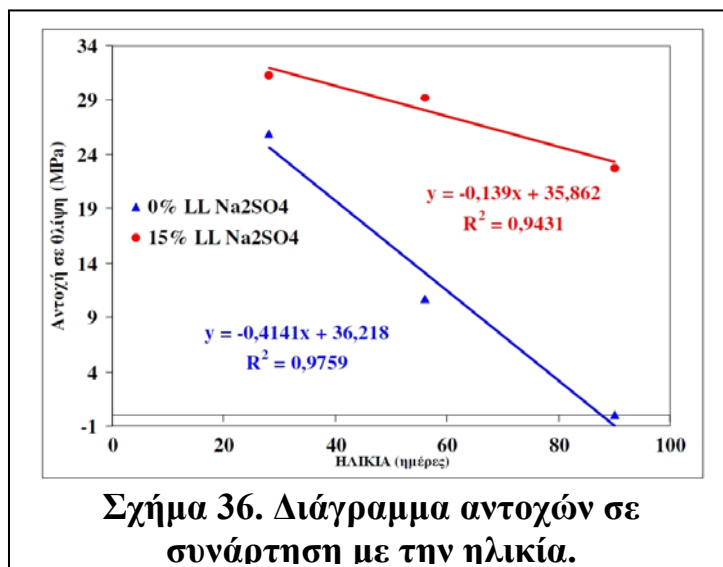
Από τη χημική ανάλυση των πρώτων υλών φαίνεται ότι με την αύξηση του ποσοστού του ασβεστόλιθου μειώνεται το ποσοστό του C₃A.

Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη όλων των κονιαμάτων μετρήθηκε στο τέλος των 90 ημερών και τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 35. Μετρήσεις αντοχών σε θλίψη.



Είναι χαρακτηριστική η μείωση της θλιπτικής αντοχής των κονιαμάτων καθώς εξελίσσεται η φθορά με αποκορύφωμα στις 90 ημέρες, όπου το δείγμα που παρασκευάστηκε με τσιμέντο χωρίς καθόλου ασβεστόλιθο να εμφανίσει πτώση αντοχών 100%, ενώ το δείγμα που περιείχε 15% ασβεστόλιθο είχε μικρότερη πτώση αντοχών (42%). Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει την πλήρη αλλοίωση της μικροδομής του κονιάματος ενώ είναι σαφές ότι έχουν δημιουργηθεί ενώσεις οι οποίες επηρεάζουν τη συνεκτικότητα της δομής και αυτό εκδηλώνεται με αποδυνάμωση της συνοχής.

Οπτική αξιολόγηση δειγμάτων

Προκειμένου να δούμε την επίδραση της θερμοκρασίας και των θεεικών ιόντων, πραγματοποιήσαμε οπτικό έλεγχο στα δοκίμια τόσο μαροσκοπικά όσο και μέσω της διάταξης οπτικού ελέγχου Heine Delta 20^R LED Illuminated Loupe 10x και παρατηρήθηκε ότι μετά τις 90 ημέρες το δοκίμιο χωρίς ασβεστόλιθο είχε χάσει τη συνεκτικότητα της μάζας του με αποτέλεσμα να είναι εύθραυστο και να έχει πλήρως αποφλοιωθεί. Η ίδια εικόνα, αλλά σε μικρότερο βαθμό, εμφανίστηκε και στο ασβεστολιθικό δείγμα. Ακόμη μια ένδειξη ήταν οι ρωγμές παράλληλα και κάθετα στις επιφάνειες των δοκιμίων, οι οποίες ήταν σαφώς πιο εκτεταμένες στην περίπτωση του χωρίς ασβεστόλιθο κονιάματος. Όλες λοιπόν οι οπτικές ενδείξεις συνηγορούν στο ότι το ασβεστολιθικό τσιμέντο είχε καλύτερη ανθεκτικότητα έναντι της προσβολής από θεεικά ιόντα. Ωστόσο οι μακροσκοπικές ενδείξεις δεν αρκούν για την ταυτοποίηση του αιτίου της φθοράς καθώς υπάρχουν πολλές αιτίες που εκδηλώνονται με τα ίδια αποτελέσματα.



Σχήμα 37. Δείγματα 0% LL - 50 °C με θειικά στις 28 ημέρες



Σχήμα 38. Δείγματα 0% LL - 50 °C χωρίς θειικά στις 28 ημέρες



Σχήμα 39. Δείγματα 0% LL - 50 °C με θειικά στις 56 ημέρες



Σχήμα 40. Δείγματα 0% LL - 50 °C χωρίς θειικά στις 56 ημέρες



Σχήμα 41. Δείγματα 0% LL - 50 °C με θειικά στις 90 ημέρες



Σχήμα 42. Δείγματα 0% LL - 50 °C χωρίς θειικά στις 90 ημέρες



Σχήμα 43. Δείγματα 15% LL - 50 °C με θειικά στις 28 ημέρες



Σχήμα 44. Δείγματα 15% LL - 50 °C χωρίς θειικά στις 28 ημέρες



Σχήμα 45. Δείγματα 15% LL - 50 °C με θειικά στις 56 ημέρες



Σχήμα 46. Δείγματα 15% LL - 50 °C χωρίς θειικά στις 56 ημέρες



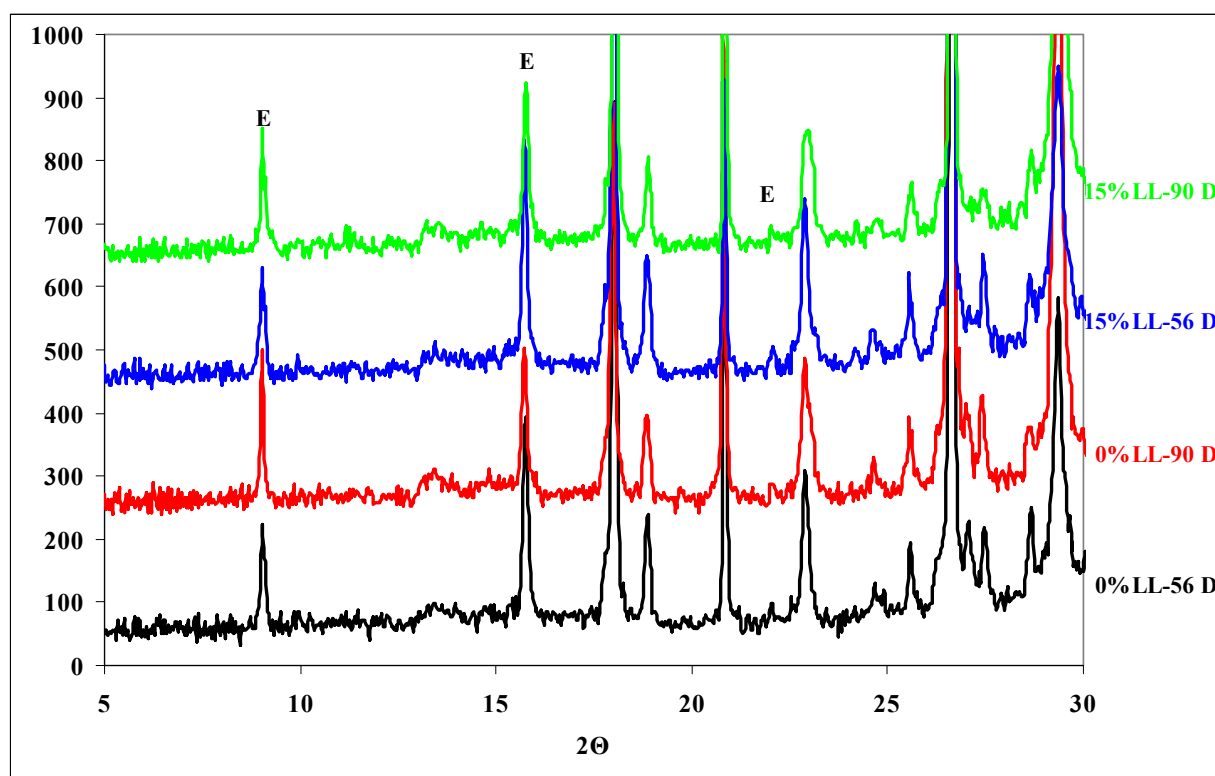
Σχήμα 47. Δείγματα 15% LL - 50 °C με θειικά στις 90 ημέρες



Σχήμα 48. Δείγματα 15% LL - 50 °C χωρίς θειικά στις 90 ημέρες

Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, τα δείγματα υποβάλλονται σε περίθλαση ακτίνων Χ μετά τη διέλευση των 90 ημερών προκειμένου να γίνει ταυτοποίηση των προϊόντων φθοράς που σχηματίστηκαν. Τα διαγράμματα που προέκυψαν δίνονται παρακάτω για κάθε δείγμα ξεχωριστά.



Σχήμα 49. Ανάλυση XRD κονιαμάτων 0% και 15% σε διάλυμα 5% Na_2SO_4 .

	CALCITE (%)	PORTLANDITE (%)	ETTRINGITE (%)	GYPSUM (%)
0% LL-56 D	24,13	28,14	47,73	6,16
0%LL-90 D	24,08	24,95	50,97	6,28
15% LL-56 D	56,69	13,54	29,78	7,33
15% LL-90 D	49,23	18,20	32,57	4,88

Πίνακας 10. Σύσταση επιφανειακού δείγματος σύμφωνα με την *Rietveld Method Analysis*

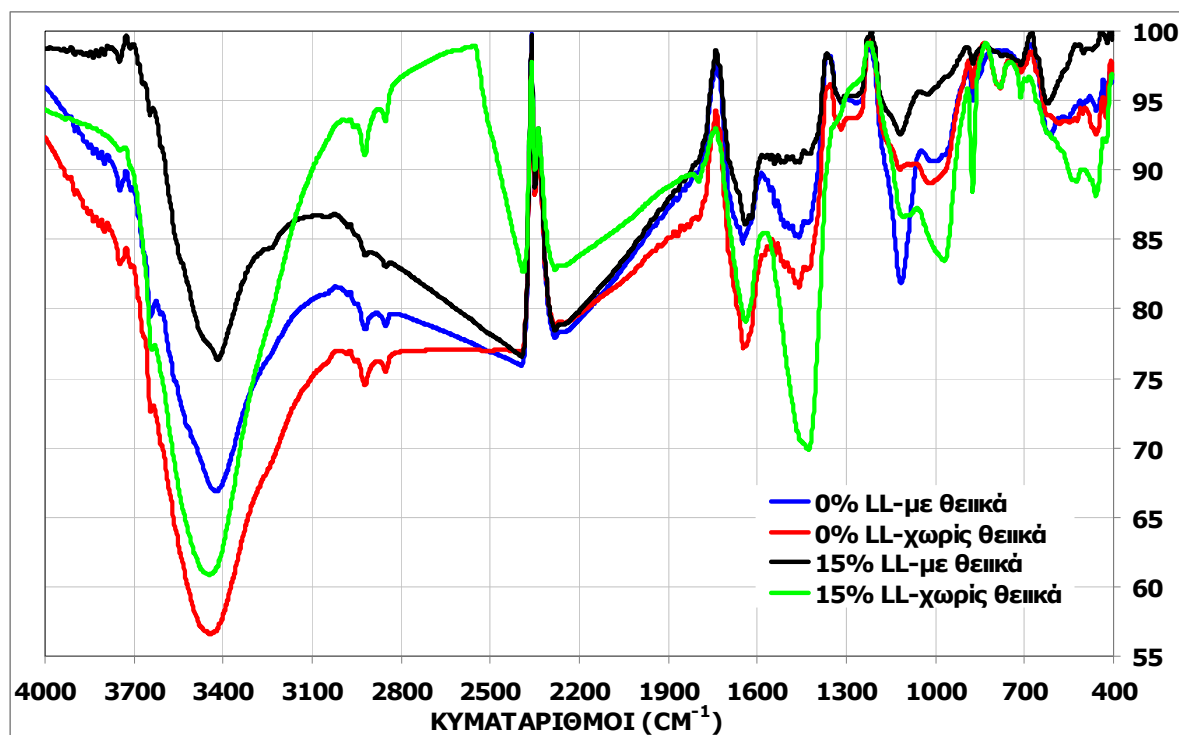
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν γενικά από αυτή τη μέθοδο είναι τα εξής:

- Σε όλα τα δείγματα παρουσιάζονται κορυφές καλσίτη και πορτλαντίτη. Ο πορτλαντίτης όπως ήταν αναμενόμενο ήταν περισσότερος στο κονίαμα χωρίς ασβεστόλιθο, ενώ το αντίθετο ισχύει για τον καλσίτη.
- Οι κορυφές του χαλαζία που παρουσιάζονται σε όλα τα διαγράμματα είναι μεγάλες και οφείλονται στην παρουσία της άμμου.
- Η μεγαλύτερη κορυφή του ετρινγκίτη βρίσκεται σε $2\theta=9,2^\circ$ ενώ η σαφής ταυτοποίηση έγινε και από τις κορυφές που υπήρχαν σε $2\theta=15,78^\circ$ και $22,9^\circ$.
- Τέλος εντοπίστηκε και γύψος η οποία βρισκόταν στη μορφή του ημιυδρίτη.

Απο την ποσοτικοποίηση των κορυφών (**Πίνακας 10**) προκύπτει ότι στο τσιμέντο με ασβεστόλιθο ο σχηματισμός ετρινγκίτη είναι μειωμένος σε σχέση με το καθαρό τσιμέντο.

Φασματομετρία IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

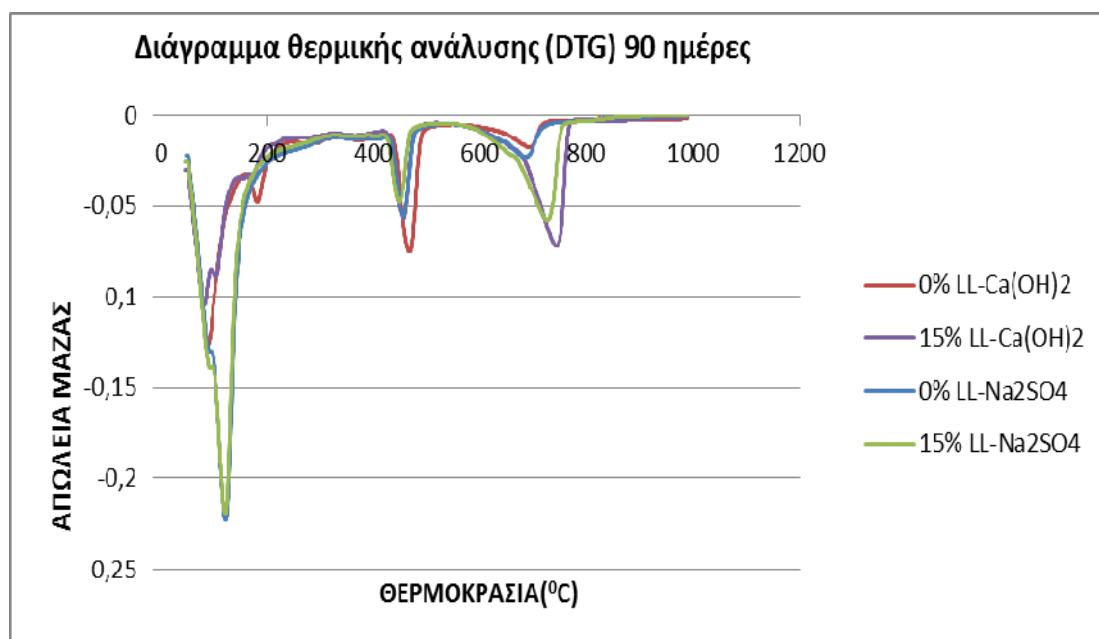
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας, παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 50. Διάγραμμα φασματομετρίας υπέρυθρου (FT-IR) σε 90 ημέρες για τα διάφορα δείγματα

Η ταυτοποίηση του ετρινγκίτη γίνεται από τις κορυφές περί τα 850 cm^{-1} που αποδίδονται στο δεσμό AlO_6 και από την κορυφή στους 1100cm^{-1} που αποδίδονται στα SO_4^{2-} . Η κορυφή αυτή είναι εντονότερη στο κονίαμα με 0% ασβεστόλιθο.

Θερμική ανάλυση

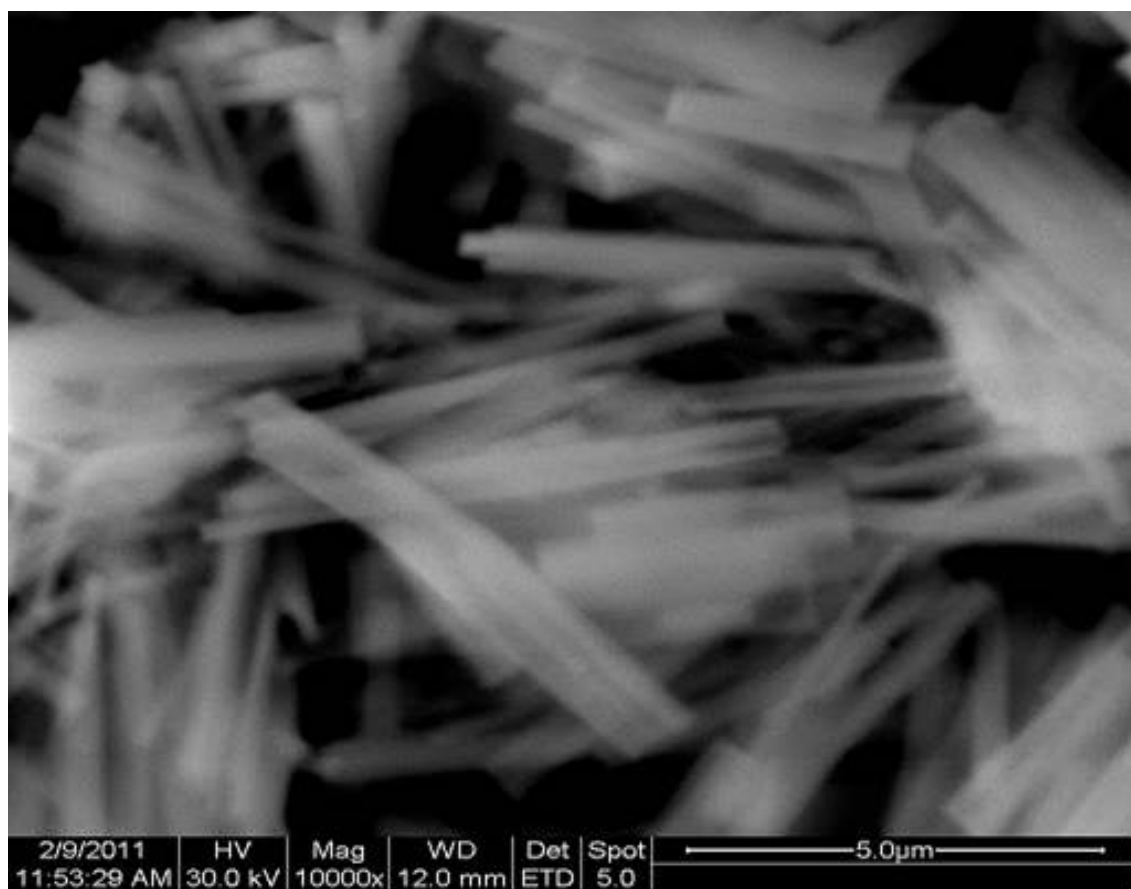


Σχήμα 51. Διάγραμμα DTG για τα δείγματα σε διάλυμα 5% Na₂SO₄ (90 ημέρες).

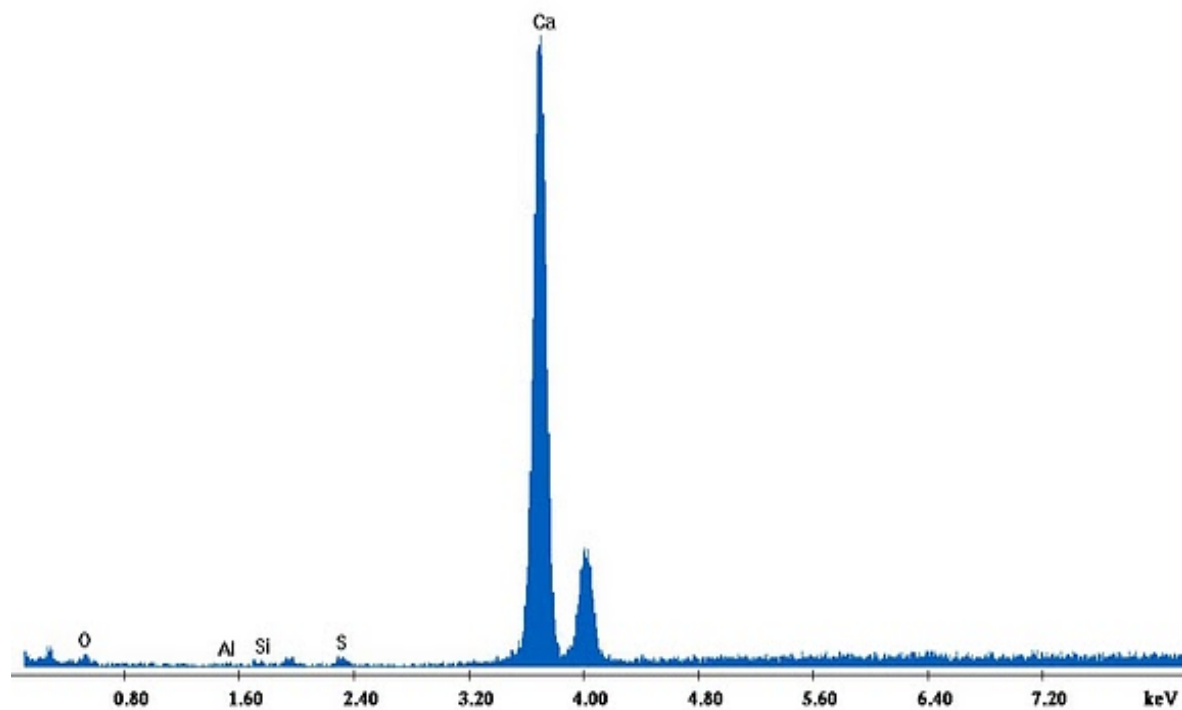
Οι καμπύλες της Διαφορικής Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης από τις κατεστραμμένες επιφάνειες των δειγμάτων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 51**. Η κορυφή στους 130⁰C αποδίδεται στην αφυδάτωση του ετρινγκίτη. Η κορυφή στους 450⁰C αποδίδεται στην κατανάλωση του Ca(OH)₂, η οποία έχει ελαττωθεί περισσότερο στο δείγμα με 0% ασβεστόλιθο σε διάλυμα 5% Na₂SO₄, πράγμα που σημαίνει ότι καταναλώνεται περισσότερος πορτλαντίτης προς σχηματισμό ετρινγκίτη. Τέλος η κορυφή στους 700⁰C υποδεικνύει την απώλεια του CaCO₃ και συνδέεται με την παρουσία του καλσίτη.

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

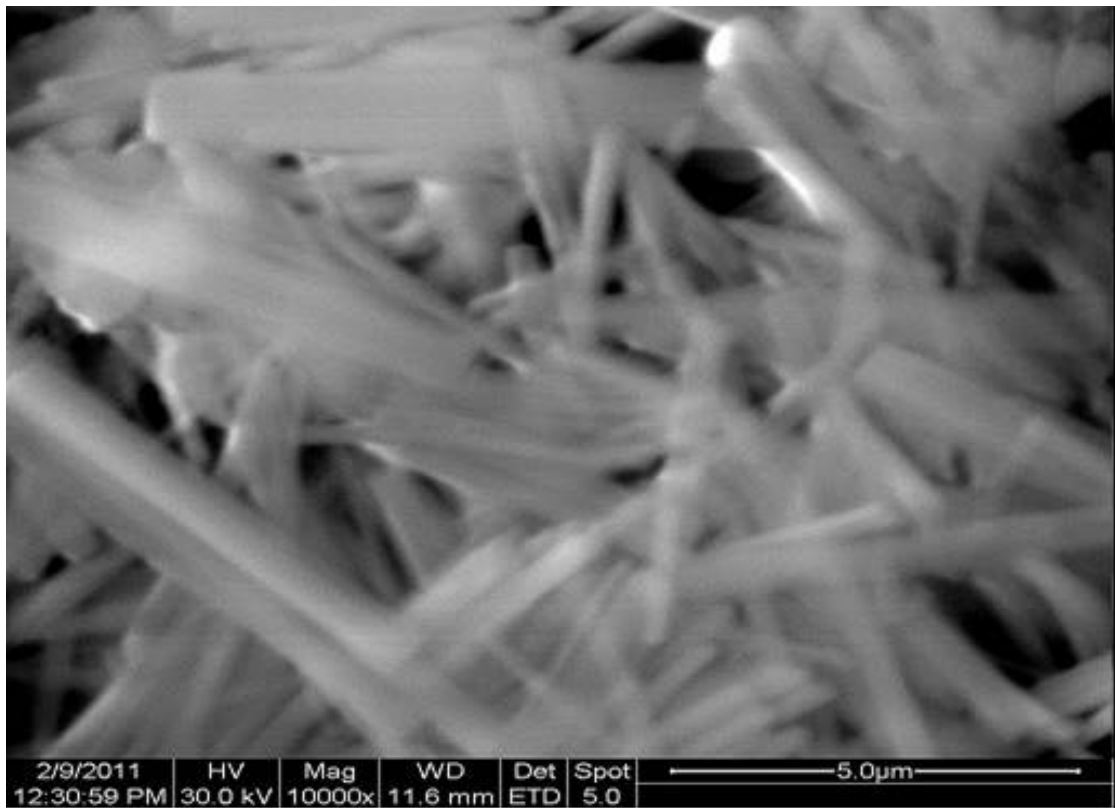
Πραγματοποιήθηκε μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση με ακτίνες X (EDAX) για τα δείγματα 0% LL και 15% LL σε 50 °C με επίδραση θεικού άλατος και χωρίς επίδραση θεικού άλατος. Επιλέχθηκαν αυτά τα δείγματα, γιατί αυτά εμφάνισαν τη μεγαλύτερη διόγκωση και τη μεγαλύτερη φθορά.



Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

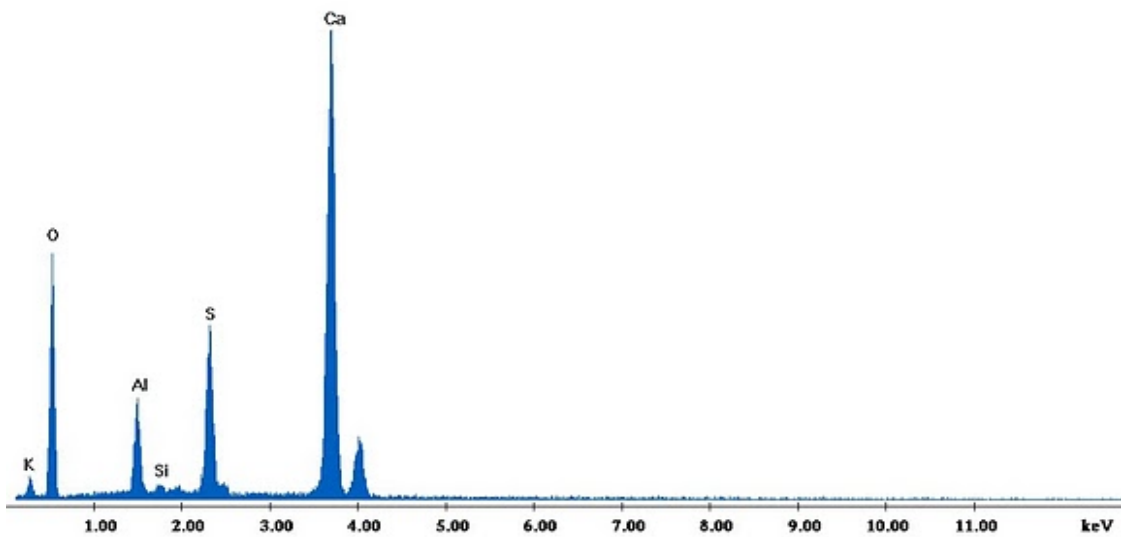


Σχήμα 52. Δείγμα 0% LL στους 50 °C με θειικά στις 90 ημέρες



C:\EDS\SUSRI\Beaznikos\902201\1115LL_600x_spot.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Σχήμα 53. Δείγμα 15% LL στους 50 °C με θειικά στις 90 ημέρες.

Παρατηρώντας όλες τις παραπάνω εικόνες ,βλέπουμε ότι εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα βελονοειδείς κρύσταλλοι που όπως προκύπτει από την μικροανάλυση με ακτίνες X έχουν τη σύσταση του ετρινγκίτη. Στην περίπτωση των 0% LL οι κρύσταλλοι είναι μεγαλύτερου μεγέθους ~ 10 μm και φαίνεται ότι βρίσκονται σε μεγαλύτερη έκταση ενώ στην περίπτωση των 15% LL οι κρύσταλλοι είναι μικρότερου μεγέθους ~ 2 μm και φαίνεται να περιορίζονται σε έκταση. Το γεγονός ότι μικροκρυσταλλικός ετρινγκίτης εμφανίζεται στα 15% δικαιολογεί και τη μεγαλύτερη διόγκωση που παρουσιάζουν αυτά.

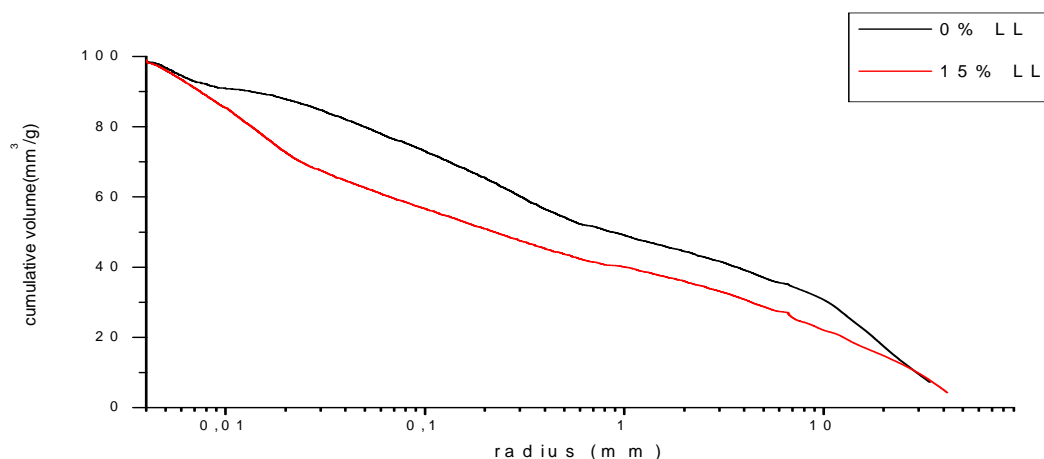
Ποροσιμετρία υδραργύρου

Το πορώδες των επιφανειακών δειγμάτων των φθαρμένων δοκιμίων μετρήθηκε με ποροσίμετρο υδραργύρου. Το συνολικό πορώδες του δείγματος χωρίς ασβεστόλιθο ήταν σημαντικά αυξημένο και έφτανε το 21,3% έναντι του 17,8% του δείγματος με ασβεστόλιθο. Αυτό αντιστοιχεί με τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής όπου το ασβεστολιθικό τσιμέντο εμφάνισε καλύτερη αντίσταση έναντι της προσβολής από θειικά ιόντα.

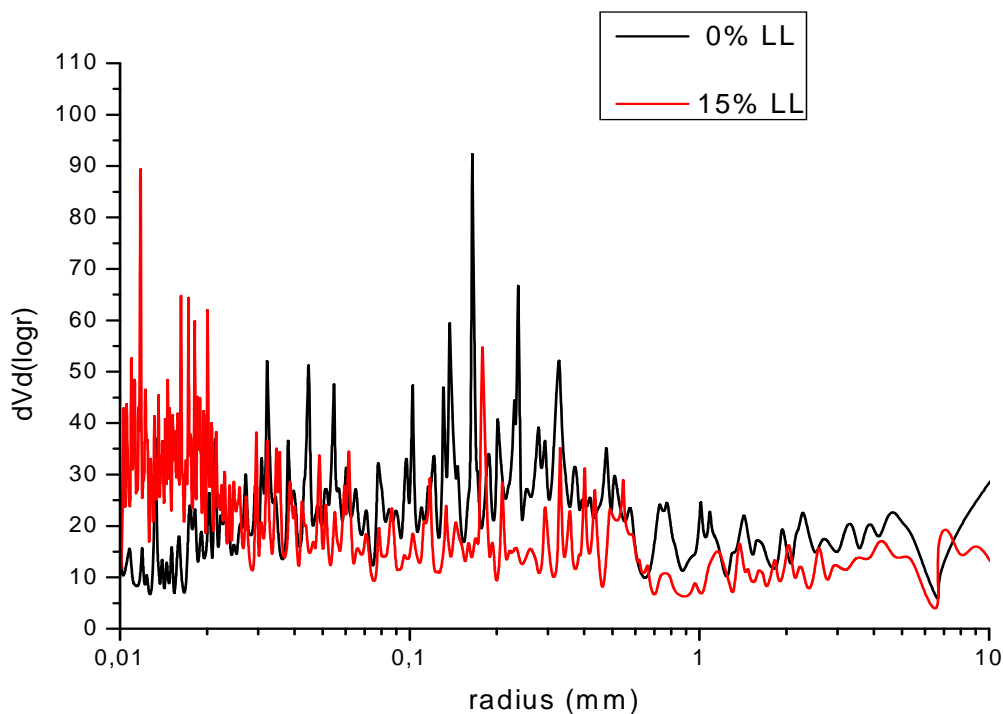
Από την κατανομή μεγέθους πόρων είναι προφανές ότι το ασβεστολιθικό τσιμέντο έχει μικρότερου μεγέθους τριχοειδείς πόρους, γεγονός που δικαιολογεί την καλύτερη συμπεριφορά του από κονίαμα χωρίς ασβεστόλιθο κατά την προσβολή του από θειικά ιόντα.

Η κρίσιμη ακτίνα των πόρων (d_{cr}) αντιστοιχεί στην ακτίνα όπου η κλίση της αθροιστικής κατανομής είναι πιο απότομη. Η κρίσιμη ακτίνα των πόρων ελέγχει το πόσο διαπερατό είναι το υλικό και είναι η ακτίνα η οποία συναντάται πιο συχνά στους διασυνδεδεμένους πόρους και επιτρέπει τη μέγιστη διάδοση χημικών ειδών εντός της πορώδους πάστας (Winslow et al. 1970)

Από τις αθροιστικές κατανομές πόρων των δειγμάτων προκύπτει ότι το ασβεστολιθικό τσιμέντο έχει μικρότερη κρίσιμη ακτίνα γεγονός που ενισχύει την ανθεκτικότητα του έναντι διείσδυσης θειικών ιόντων.



Σχήμα 54: Αθροιστική κατανομή πόρων κονιαμάτων σε διάλυμα 5% Na_2SO_4 σε 90 ημέρες.



Σχήμα 55. Διαφορική κατανομή πόρων των κονιαμάτων σε διάλυμα 5% Na_2SO_4

Για την ίδια κατηγορία αντοχής τσιμέντου, στο ασβεστολιθικό τσιμέντο αναπτύσσεται τέτοια μικροδομή που αποτρέπει την είσοδο θεικών ιόντων και αυτό εκδηλώνεται με την υψηλότερη αντοχή του συγκεκριμένου κονιάματος. Απο τις αθροιστικές κατανομές πόρων των δειγμάτων (**Σχήμα 54**) προκύπτει ότι το ασβεστολιθικό τσιμέντο έχει μικρότερη κρίσιμη ακτίνα, γεγονός που ενισχύει την ανθεκτικότητά του έναντι διείσδυσης θεικών ιόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα εργασία προκύπτουν τα συμπεράσματα :

- ⇒ Τα κονιάματα χωρίς ασβεστόλιθο και εντός διαλύματος 5% Na₂SO₄ μετά από τις 90 ημέρες παρουσίασαν μεγαλύτερη μείωση της θλιπτικής αντοχής (100%), από τα κονιάματα με ασβεστόλιθο που είχαν πτώση αντοχών 42%.
- ⇒ Συγκεκριμένα ο ρυθμός εξέλιξης της προσβολής στο ασβεστολιθικό τσιμέντο ήταν ~1,5 MPa ανά δέκα μέρες έκθεσης στο περιβάλλον θεικού νατρίου και 50°C σε σχέση με τα ~4 MPa ανά δέκα μέρες έκθεσης στο περιβάλλον θεικού νατρίου και 50°C που εμφανίζει το αμιγές τσιμέντο.
- ⇒ Υπήρχε αλλαγή μικροδομής στα κονιάματα χωρίς και με ασβεστόλιθο και τα προϊόντα φθοράς που σχηματίστηκαν ήταν ετρινγκίτης και γύψος. Το ποσοστό του ετρινγκίτη ήταν 50,97% στο κονίαμα με 0% ασβεστόλιθο και η γύψος 6,8% κάτι που δικαιολογείται και από την παρουσία του C₃A (13,4%), ενώ στα κονιάματα με 15% ασβεστόλιθο ο ετρινγκίτης είχε ποσοστό 32,57% και η γύψος 4,88%. Ο σχηματισμός του ετρινγκίτη ταυτοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM-EDAX και βρέθηκε ότι ήταν ετρινγκίτης τύπου II λόγω των βελονειδών κρυστάλλων με μήκος ~ 5μm.
- ⇒ Αν χρησιμοποιήσει κανείς τις εξισώσεις για τον υπολογισμό της πλήρους κατάρρευσης του ασβεστολιθικού κονιάματος προκύπτει ότι αυτό θα γίνει μετά από ~260 ημέρες έκθεσης στο συγκεκριμένο περιβάλλον έναντι των 90 ημερών στο αμιγές τσιμέντο. Άρα, το συγκεκριμένο τσιμέντο είναι τρεις φορές πιο ανθεκτικό από το ίδιας αντοχής αμιγές τσιμέντο.

- ⇒ Ταυτοποιήθηκε με διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης ότι η αιτία της φθοράς ήταν η ανάπτυξη μικροκρυσταλλικού ετρινγκίτη ο οποίος δημιούργησε ρωγμές και αποδόμηση των δοκιμίων.
- ⇒ Παρόλο που η μείωση του C_3A στο τσιμέντο λόγω του ασβεστολίθου είναι μόνο ~19% η αντίστοιχη μείωση στον σχηματισμό ετρινγκίτη ανέρχεται σε ~ 55%, αυτό δείχνει ότι η προστασία που παρέχεται από το ασβεστολιθικό τσιμέντο δεν έγκειται μόνο στην μείωση αυτή του C_3A (που είναι υπεύθυνο για τον σχηματισμό ετρινγκίτη) αλλά και στην καλύτερη μικροδομή των κονιαμάτων αυτών.
- ⇒ Επιβεβαίωση του παραπάνω ισχυρισμού αποτελούν τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου που έδειξαν ότι τα δύο κονιάματα έχουν διαφορετική κατανομή μεγέθους πόρων ενώ το ασβεστολιθικό κονίαμα έχει μικρότερου μεγέθους τριχοειδείς πόρους, μικρότερη κρίσιμη ακτίνα.
- ⇒ Εν κατακλείδι, για την ίδια κατηγορία αντοχής τσιμέντου, στο ασβεστολιθικό τσιμέντο αναπτύσσεται τέτοια μικροδομή που αποτρέπει την είσοδο θεικών ιόντων και αυτό εκδηλώνεται με την υψηλότερη αντοχή του συγκεκριμένου κονιάματος παρά τις αντίξοες συνθήκες στις οποίες εκτέθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, «Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001, σελ.1-5, 11-31
- [2] Proposed mechanisms for dimensional variation within grouts, associated with the interconversion of the Aft and Afm components
- [3] Μ.Κατσιώτη, Π. Πιπλικάκη, Δ. Παπαγεωργίου, Ε. Χανιωτάκης, Γ.Λ. Γαλλίας, «Εξωτερική προσβολή από θειικά ιόντα κονιαμάτων από αμιγές τσιμέντο Portland και ασβεστολιθικό τσιμέντο με 35% κ.β. ασβεστόλιθο-Ομοιότητες και διαφορές», 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, Αθήνα Μάιος 2008
- [4] P.Pipilikaki, M. Katsioti, J.L.Gallias, “Performance of limestone cement mortars in high sulfates environment” 2008,(in press, Building and Construction Materials)
- [5] M. Collepardi, ENCO, Engineering Concrete, SULPHATE ATTACK AND ALKALI-SILICA EXPANSION M. Collepardi, ENCO, Engineering Concrete, Ponzano Veneto (TV) Italy
- [6] Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 1: Summary of experimental results Manu Santhanam, Menashi D. Cohen*, Jan Olek a Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600036, India School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA Received 17 January 2002; accepted 31 July 2002
- [7] Manu Santhanama, Menashi D. Cohenb,* , Jan Olekb ,Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms, ,Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600036, India ,School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA Received 17 January 2002; accepted 31 July 2002
- [8] M. Collepardi Ettringite Formation and Sulfate Attack on Concrete
- [9] M. Collepardi A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete * Civil Engineering Faculty, Leonardo Da Vinci, Politechnic, Milan, Italy
- [10] F. P. Glasser The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Formation ,Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen AE39 2UE, UK

- [11] S. Diamond Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA
- [12] Taylor HFW. Cement chemistry. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing; 1997. p. 459.
- [13] Lawrence CD. Physiochemical and mechanical properties of Portland cements. In: Hewlett PC, editor. Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Arnold Publisher; 1998. p. 343–419.
- [14] Collepardi M. Damage by delayed ettringite formation—a holistic approach and new hypothesis. *Concrete Int* 1999;21(1):69–74.
- [15] Miller FM, Tang FJ. The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content. *Cement Concrete Res* 1996;26:1821–9.
- [16] Klemm WA, Miller FM. Internal sulfate attack: a distress mechanism at ambient and elevated temperatures? *PCA R&D Serial No* 2125 1997.
- [17] Jones, F.E., “The formation of the sulfoaluminates and sulfoferrites of calcium in the Portland Cement-water system 1945
- [18] Bensted, John and Prakash Varma, Satya, “Studies of ettringite and its derivatives”, *Cement Technology*, 1971
- [19] Hassett, David J., Debra F. “Ettringite formation in coal ash as a mechanism for stabilization of hazardous trace elements, “Ninth International Ash Use Symposium”, 1991
- [20] Carlson, Elmer T., Some properties of the calcium aluminoferrite hydrates, *Building Science Series* 1966
- [21] Uchikawa, H. and Uchida, S., “The analysis of ettringite in hardened cement paste”, *Cement and Concrete Research* 1974
- [22] Waldemar A. Klemm, *Ettringite and Oxyanion –Substituted Ettringites- Their characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metals : A Synthesis of the Literature*, Portland Cement Association (PCA), 1998

- [23] Michaud V, Suderman, R. Anhydrite in high SO₃/alkalies clinkers: dissolution kinetics and influence on concrete durability. ASTM Symposium on Sulfate Attack on Cementitious Systems: Implications for Standards Development, S. Diego, California, December 1997. p. 16.
- [24] Kuzel, H.-J. & Pollmann, H., Hydration of &A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃. Cem. Concr. Res., 21 (1991) 885-895.
- [25] Kuzel, H.-J. & Meyer, H., Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO₃²⁻. In Proceedings of the 15th International Conference on Cement Microscopy, Dallas 1993, International Cement Microscopy Association, Duncanville, Texas. 1993, pp. 191-203.
- [26] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1. Summary of experimental results, Cem. Concr. Res. 32 (6) (2002) 915– 921.
- [27] C.F. Ferraris, J.R. Clifton, P.E. Stutzman, E.J. Garboczi, Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack, in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems, E & FN Spon, London, 1997, pp. 185– 192.
- [28] M. Santhanam, Studies on Sulfate Attack: Mechanisms, Test Methods, and Modeling, PhD Thesis, Purdue University, August 2001.
- [29] P.W. Brown, An evaluation of sulfate resistance of cements in a controlled environment, Cem. Concr. Res. (11) (1981) 719– 727.
- [30] Waldemar A. Klemm, Ettringite and Oxyanion –Substituted Ettringites- Their characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metals : A Synthesis of the Literature , Portland Cement Association, 1998, Chapter 10
- [31] Odler, I., Interaction between gypsum and the C-S-H phase formed in C3S hydration. In 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 4, Editions Septima, Paris, 1981, pp. 493-495.
- [32] Grandube, Chapitre 1.4 – Travaux du sous-groupe <<reactions endogenes>>.
- [33] Ν.Πατσίκας, Β.Εύστρας, Π.Πιπλικάκη, Δ.Παπαγεωργίου, Μ.Χανιωτάκης, Ν.Κατσιώτης, Μ.Κατσιώτη – Ανθεκτικότητα

κονιαμάτων λευκού τσιμέντου έναντι προσβολής από θειικά ιόντα σε υψηλές θερμοκρασίες. – 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 26-28 Μαΐου 2011, Θεσσαλονίκη.

[34] Winslow D.N., Diamond S. “A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland Cement”, *Journal of Materials*, Vol.5 No.3, (1970), p. 564-585.